

UNIVERSIDAD PABLO DE OLAVIDE
DEPARTAMENTO DE SISTEMAS FÍSICOS, QUÍMICOS Y
NATURALES.

COMPORTAMIENTO INTERFACIAL DE CRISTALES LÍQUIDOS NEMÁTICOS EN CONTACTO CON SUSTRATOS MICROESTRUCTURADOS

Memoria que presenta

Óscar Alan Rojas Gómez

para optar al grado de Doctor

Director de la Tesis:

Tutor de la Tesis:

**Dr. José Manuel Romero
Enrique**

Profesor Titular de Universidad
Departamento de Física Atómica,
Molecular y Nuclear
Universidad de Sevilla

**Dr. Juan Antonio Anta
Montalvo**

Catedrático de Universidad
Departamento de Sistemas Físicos,
Químicos y Naturales
Universidad Pablo de Olavide

Sevilla, 31 de mayo de 2017

A mis padres y a mi hermana. Mi familia. Os quiero.

Agradecimientos

He dedicado varios años a esta Tesis. Fácil no ha sido. Tampoco insuperable. Ha sido..., pues como es la vida, con sus alegrías y sus penas, y al igual que con la vida, es algo que volvería a repetir si tuviera que volver a elegir, como ya hice hace años. En cada una de las dificultades, que no han sido pocas, mis padres y mi hermana me han acompañado. Y no siempre se lo puse fácil. No se trata de una deuda, es más bien algo que siempre tendré que llevar conmigo. En cada una de las alegrías, también estaban conmigo e incluso supieron compartirlas a pesar de que aquello que pudiera explicarles no fuera fácil de entender. Por estar conmigo en unos años en los que he ido creciendo y haciéndome mayor, por formar parte de algo importante para mí, quiero que sepan que siempre he sido consciente de ello y nunca lo olvidaré. Tengo mucho que agradecer, además, a las personas he conocido en estos años. En primer lugar a mi director de Tesis, el profesor José Manuel Romero Enrique. A José Manuel le agradezco la oportunidad de iniciarme en el camino de la investigación, el haber sido siempre paciente con alguien tan despistado como yo y el haberme propuesto problemas que me han dado dolores de cabeza y enormes alegrías. También tengo que agradecer, y mucho, al profesor Luis Felipe Rull Fernández, que me animara a iniciarme en el camino de la investigación. Siempre ha tenido tiempo para dedicarme y fue la persona que me ayudó a dar mis primeros pasos en el mundo de la simulación. Igualmente tengo que agradecer a mi tutor, el profesor Juan Antonio Anta Montalvo su permanente disponibilidad desde que nos conocimos. Y no voy a olvidar a mi compañero de despacho, Álvaro, que ya hace más o menos año y medio que se doctoró y se fue del despacho que habíamos compartido durante cuatro o cinco años. Nunca olvidaré su enorme amabilidad conmigo y su disposición a ayudarme. En cuanto a mis amigos, que siempre andabais preguntándome cómo me iba con mi Tesis y cuándo la acabaría, deciros que agradezco vuestro apoyo, me lo he pasado genial con vosotros y pienso seguir haciéndolo. En definitiva, a todos los que siempre, de una forma, o de otra habéis estado presentes apoyándome en estos años..., muchas gracias.

Resumen

En esta Memoria presentamos un estudio teórico del comportamiento interfacial de cristales líquidos nemáticos en presencia de sustratos microestructurados constituidos por arreglos periódicos de canales con forma predeterminada, y que localmente favorecen el anclaje homeotrópico del cristal líquido. Nos hemos centrado en tres topografías caracterizadas por la sección de cada canal: el sustrato triangular, el sustrato almenado y el sustrato sinusoidal. Este estudio se ha realizado en el marco de la teoría elástica de Frank-Oseen en campo medio, modificada para tener en cuenta la presencia de interfases y singularidades del campo orientacional asociadas a la presencia del sustrato y/o interfase isotropo-nemático. Además, se ha complementado dicho análisis con simulaciones Monte Carlo de un modelo sencillo de fluido nematígeno en contacto con los sustratos estructurados, así como la evaluación en la teoría de Landau-de Gennes de la contribución a la energía libre de los núcleos asociados a las singularidades del campo de orientaciones. Hemos analizado dos tipos de fenomenología interfacial: las transiciones de anclaje de un nemático en contacto con el sustrato microestructurado y las transiciones de mojado y rellenado por nemático cuando el sustrato está en contacto con el fluido nematígeno en su fase isotropa. Respecto a las transiciones de anclaje, se observa que la topografía del sustrato puede alterar el anclaje del nemático lejos del sustrato, de manera que para sustratos poco rugosos el nemático se orienta de manera perpendicular al plano de referencia del sustrato, mientras que para sustratos más rugosos puede orientarse de manera paralela u oblicua. La transición de anclaje entre estos estados interfaciales, que es de primer orden, está determinada por la geometría del sustrato para los casos triangular y sinusoidal, pero en el caso almenado la situación es más compleja, dependiendo de los detalles de la interacción sustrato-fluido. Finalmente, la fenomenología de mojado y rellenado muestra diferencias apreciables respecto al caso de fluidos simples. En particular, se han analizado para el sustrato sinusoidal y almenado. En el primer caso, se ha obtenido el diagrama de fases en función de la rugosidad y el periodo del sustrato, obteniéndose para los periodos menores una estabilización de los estados de rellenado respecto a

los de mojado. Para el caso del sustrato almenado, se analiza la estabilidad relativa de los distintos estados de relleno y mojado que pueden aparecer, de manera que, en general, el estado mojado simétrico es el más estable para rugosidades pequeñas, el estado mojado asimétrico para rugosidades intermedias, y el estado de relleno (simétrico o asimétrico) para rugosidades mayores.

Índice general

1. Introducción	1
2. Los modelos de Landau-de Gennes y de Frank-Oseen	5
2.1. Parámetro de orden y director. El tensor de orden \mathbf{Q}	5
2.2. Modelos de campo medio	8
2.2.1. El modelo de Landau-de Gennes	8
2.2.2. El modelo de Frank-Oseen	10
2.2.3. Otros modelos de campo medio	13
2.3. Energía superficial	16
2.4. Defectos topológicos.	18
3. Metodología	21
3.1. Introducción	21
3.2. El método de los elementos de contorno	21
3.2.1. Método general	22
3.2.2. Discretización: elementos constantes	27
3.2.3. Método de los elementos de contorno para dominios semiinfinitos periódicos	30
3.3. El método de los elementos finitos	37
3.4. La transformación de Schwarz-Christoffel	41
4. Contribución a la energía libre de los núcleos de defectos topológicos y otras singularidades	47
4.1. Introducción	47
4.2. Metodología	48
4.3. Disclinaciones en el nemático	49
4.4. Singularidades en aristas de sustratos	51
4.5. Disclinación en la interfase isótropo-nemático	53
4.6. Línea triple sustrato-isótropo-nemático	54

5. Transiciones de anclaje inducidas por la rugosidad	61
5.1. Introducción	61
5.2. Modelo de sistema.	62
5.3. Distribución de defectos topológicos	67
5.4. Resultados para el sustrato triangular	72
5.4.1. Obtención de la energía libre elástica y el campo de orientaciones	74
5.4.2. Comparación con los resultados del modelo de Landau-de Gennes	78
5.4.3. Comentarios finales	80
5.5. Sustrato cuadrado	84
5.5.1. Evaluación de la energía libre y diagrama de fases . . .	86
5.5.2. Efecto de la anisotropía de las constantes elásticas $K_1 \neq K_3$	93
5.6. Sustrato sinusoidal	98
6. Estudio por simulación de Monte Carlo de las texturas de un nemático en contacto con sustratos estructurados	103
6.1. Introducción	103
6.2. Método de Monte Carlo	103
6.3. El modelo	106
6.4. Colectivo gran canónico	110
6.5. Metodología	112
6.6. Resultados	113
6.6.1. Sustrato triangular	113
6.6.2. Sustrato almenado	115
6.6.3. Sustrato sinusoidal	117
7. Transiciones de mojado y rellenado	127
7.1. Introducción	127
7.2. Metodología	129
7.3. Sustrato sinusoidal	132
7.4. Sustrato almenado	139
8. Conclusiones	161
A. Evaluación de las tensiones superficiales en el modelo de Landau-de Gennes	165
B. El método de los gradientes conjugados	169

C. Métodos de integración numérica	173
C.1. El método de integración de Gauss	173
C.2. La regla del trapecio	177
D. Cálculo de la distancia de un punto a un sustrato sinusoidal	179
D.1. Evaluación del volumen de celdas	183

Índice de figuras

2.1. Densidad de energía libre en función del parámetro de orden para distintas temperaturas ($\tau = 24a(T - T^*)C/B^2$).	10
2.2. Distorsiones elásticas de tipo (a) <i>splay</i> , (b) <i>bend</i> y (c) <i>twist</i> . . .	12
2.3. Disclinaciones de cargas topológicas (a) $+\frac{1}{2}$ y (b) $-\frac{1}{2}$	20
3.1. Dominio inicial R y dominio modificado R^*	25
3.2. Esquema de la región R donde se resuelve la ecuación de Laplace periódica con periodo L a lo largo del eje X . La altura H del dominio se hace tender a infinito.	33
3.3. Funciones de forma nodales. En rojo una función de forma elemental	39
3.4. Distintas transformaciones entre el plano W y el plano Z	43
3.5. Trasformación del semiplano superior del plano W en el polígono del plano Z	45
4.1. Representación del campo de parámetro de orden S (código de color) y director nemático (segmentos), obtenidos con el modelo de LdG con $\tau = 1$ y $\kappa = 2$ para una configuración con $R_c = 50\xi_0$ correspondiente a una disclinación de carga topológica $+1/2$ (izquierda) y $-1/2$ (derecha).	50
4.2. Panel izquierdo: gráfica de $F_{,z}$ ($\tau = 1, \kappa = 2$) frente a R_c para la disclinación de carga topológica $-1/2$ (cuadrados) y $+1/2$ (círculos). Las líneas rectas son rectas de regresiones logarítmicas a las que se ajustan los datos numéricos. Panel derecho: gráfica de $F_{n,z}$ frente a R_c . Los símbolos tienen las mismas correspondencias que en la otra gráfica.	51

- 4.3. Representación del campo de parámetro de orden S (código de color) y director nemático (segmentos), obtenidos con el modelo de LdG con $\tau = 1$ y $\kappa = 2$, para una configuración con $R_c = 50\xi_0$ y $w = 0.5$ para $\alpha = \pi/6$ y $m = 0$ (panel superior izquierdo), $\alpha = -\pi/6$ y $m = 0$ (panel superior derecho), $\alpha = \pi/3$ y $m = 1$ (panel inferior izquierdo) y $\alpha = -\pi/3$ y $m = -1$ (panel inferior derecho). 56
- 4.4. Panel izquierdo: gráfica de $F_{,z} - 2\sigma_{ns}R_c$ frente a R_c para $w = 0.5$ ($\tau = 1$ y $\kappa = 2$), $m = 0$ y: $\alpha = \pi/6$ (círculos) y $\alpha = -\pi/6$ (cuadrados). Las líneas rectas son rectas de regresiones logarítmicas a las que se ajustan los datos numéricos. Panel derecho: Gráfica de $F_{n,z}$ frente a R_c . Los símbolos tienen las mismas correspondencias que en la otra gráfica. 57
- 4.5. Representación del campo de parámetro de orden S (código de color) y director nemático (segmentos), obtenidos con el modelo de LdG con $\tau = 1$ y $\kappa = 2$ para una configuración con $R_c = 90\xi_0$ correspondiente a una disclinación de carga topológica $+1$ (izquierda) y -1 (derecha) en una interfase isotropo-nemático. 57
- 4.6. Panel izquierdo: gráfica de $F_{,z} - 2\sigma_{ni}R_c$ frente a R_c e $I = +1$ (círculos) e $I = -1$ (cuadrados). Las líneas rectas son rectas de regresiones logarítmicas a las que se ajustan los datos numéricos. Panel derecho: Gráfica de $F_{n,z}$ frente a R_c . Los símbolos tienen las mismas correspondencias que en la otra gráfica. 58
- 4.7. Representación del campo de parámetro de orden S (código de color) y director nemático (segmentos), obtenidos con el modelo de LdG con $\tau = 1$ y $\kappa = 2$ para una configuración con $R_c = 140\xi_0$ correspondiente a una línea triple isotropo-nemático-sustrato donde la interfase isotropo-nemático forma un ángulo de $\pi/6$ (izquierda) y $\pi/3$ (derecha) con el sustrato. 58
- 4.8. Panel izquierdo: gráfica de $F_{,z} - (2\sigma_{ns} + \sigma_{ni})R_c$ frente a R_c para $\alpha = \pi/6$ (círculos) y $\alpha = \pi/3$ (cuadrados). Panel derecho: Gráfica de $F_{n,z}$ frente a R_c . Los símbolos tienen las mismas correspondencias que en la otra gráfica. 59
- 4.9. Gráfica de $F_{n,z}$ en función de α para distintos valores de w : $w = 0.1$ (círculos), $w = 0.15$ (diamantes), $w = 0.20$ (cuadrados) y $w = 0.25$ (triángulos). 59

5.1.	Esquema de la geometría del sustrato estructurado en contacto con la fase nemática, caracterizada por el periodo λ y el perfil $\psi(x)$	63
5.2.	Esquema de la región R donde se resuelve la ecuación para el campo orientacional θ . λ es el período del sustrato y H es la altura del dominio.	65
5.3.	Esquema de la región modificada \bar{R} con un nemático con una disclinación de carga $\pm 1/2$ en volumen, representada por un círculo relleno. La línea vertical punteada corresponde al corte o rama, donde se observa una discontinuidad de $\pm\pi$ en el campo orientacional. La línea discontinua corresponde el contorno de \bar{R}	69
5.4.	Características geométricas de: (a) un sustrato triangular; (b) un sustrato almenado. Las posiciones y cargas topológicas efectivas I asociadas a los vértices de un período del sustrato están resaltadas.	73
5.5.	Panel izquierdo: Región de minimización para la evaluación de $f_{e,ns}$. Panel derecho: Transformación de la región de minimización mediante la transformación de Schwarz-Christoffel en el límite $H \rightarrow \infty$	74
5.6.	Gráfica de $F_{e,z}^{ns}/K$ frente a α para las texturas N^\perp y N^\parallel , usando el método de los elementos finitos (M.E.F.) y el método de los elementos de contorno (M.E.C.).	78
5.7.	Gráfica de θ_{ns} frente a x y a y obtenida mediante el método de los elementos finitos para $\alpha = \pi/6$ y $L = 0.25$. Para que resulte más claro, sólo está representada la mitad de la región de minimización $0 < x < L \cos \alpha$	79
5.8.	Texturas en coexistencia ($\alpha = \pi/4$) para el sustrato triangular: (a) textura N^\perp , (b) textura N^\parallel . Las flechas denotan la orientación del director nemático local, mientras que el código de color se refiere al campo de orientaciones θ	80
5.9.	Gráfica de $B_e/K_m(\alpha)$ frente a α . La línea ancha y continua corresponde a la expresión exacta, y los símbolos corresponden a la estimación hecha a partir de los resultados numéricos para $F_{e,z}^{ns}$ (para el método de los elementos de contorno): círculos para la textura N^\perp y rombos para la textura N^\parallel . Recuadro: gráfica de $-B_e/K$ frente a α . Los símbolos tienen las mismas correspondencias que en la gráfica mayor.	81

5.10. Comparación entre los valores de $B(\alpha, w)$ obtenidos mediante la minimización del funcional del modelo de LdG [65] y los resultados obtenidos en la Tesis. Símbolos correspondientes a $B(\alpha, w)$ obtenidos mediante la minimización del funcional del modelo de LdG para distintos valores de L y $\alpha = \pi/6$ y para la textura N^\perp (símbolos en negrita) y $\alpha = \pi/3$ para la textura N^\parallel (símbolos naranja o gris claro). La línea azul (negrita) ancha y la línea roja (gris oscuro) con barras de error corresponden a las predicciones de hechas en la tesis para $\alpha = \pi/6$ y $\pi/3$, respectivamente.	82
5.11. Carácter periódico de θ sobre el sustrato triangular.	83
5.12. Representación de \mathcal{K}_m/K como función de α para distintos valores de m	84
5.13. Texturas típicas en un sustrato cuadrado ($h/l_2 = 0.5$, $l_1/l_2 = 1$): (a) textura N_1^\perp , (b) textura N_2^\perp , (c) textura N_1^o y textura N_2^o . Las flechas señalan la orientación local del director nemático y el código de colores indica la orientación del campo θ	85
5.14. Representación de la orientación asintótica en el campo lejano $\alpha_\infty(h/l_2 \rightarrow \infty)$ como función de l_1/l_2 . Inset: representación de la razón $\alpha_\infty(h/l_2; l_1/l_2)/\alpha_\infty(\infty; l_1/l_2)$ como función de h/l_2 para $l_1/l_2 = 0.1$ (círculos), 0.6 (cuadrados), 1.0 (rombos), 2.1 (triángulos hacia arriba), 3.6 (triángulos hacia abajo), 6.1 (cruces) and 10 (aspas).	87
5.15. Panel izquierdo: Región de minimización para el cálculo de la energía libre elástica. La línea continua corresponde al sustrato y la discontinua a la frontera del dominio donde el campo de orientaciones θ se calcula. Panel derecho: Transformación de la región de minimización bajo la transformación de Schwarz-Christoffel.	88
5.16. Panel superior: Representación de la contribución subdominante a la energía libre interfacial frente a h/l_2 correspondiente a N_i^\perp (símbolos huecos) y N_1^o (símbolos rellenos) para $l_1/l_2 = 0.1$ (círculos), 1 (cuadrados) y 10 (rombos). Panel inferior: representación de la contribución de un núcleo como función del anclaje w para vértices de ángulo de apertura $\Delta\phi$ y cargas topológicas: $\Delta\phi = 3\pi/2$ y $I = -1/3$ (círculos), $\Delta\phi = 3\pi/2$ y $I = +1/3$ (cuadrados), $\Delta\phi = \pi/2$ y $I = -1$ (rombos) y $\Delta\phi = \pi/2$ y $I = 1$ (triángulos).	91

5.17.	Diagrama de fases para el sustrato cuadrado en términos de h/l_2 y del anclaje w para $l_1/l_2 = 0.1$ (círculos), 0.6 (cuadrados), 1.0 (rombos), 1.6 (triángulos hacia arriba), 2.1 (triángulos hacia abajo) y 10.0 (aspas). Las líneas son guías para facilitar la visión, ilustrando las líneas punteadas la continuidad de la coexistencia para valores pequeños de h	93
5.18.	Texturas típicas en un sustrato sinusoidal: (a) textura N^\perp , (b) textura N^\parallel . En el último, las disclinaciones en el nemático están resaltadas.	98
5.19.	Distancia respecto al sustrato de las disclinaciones situadas tanto en cumbres como en valles, l_t y l_b , respectivamente, en función de qA	100
5.20.	Energía libre de las texturas N^\perp (línea continua) y N^\parallel con $\lambda/\xi_0 = 50$ (línea discontinua), 100 (línea punteada) y 200 (línea discontinua y punteada).	101
5.21.	Diagrama de fase para el sustrato cuadrado en términos de la rugosidad qA y el período λ	102
6.1.	Perfil de densidad de partículas (figura superior izquierda), de parámetro de orden S (figura superior derecha) y campo de vectores directores locales (figura inferior) de un nemático en contacto con un sustrato triangular con $\alpha = \pi/6$	118
6.2.	Igual que Fig. 6.1 con $\alpha = \pi/3$	119
6.3.	Perfil de densidad de partículas (figura superior izquierda), de parámetro de orden S (figura superior derecha) y campo de vectores directores locales (figura inferior) de un nemático en contacto con un sustrato almenado con $l_1 = l_2 = 10$ y $h = 7.5$	120
6.4.	Igual que Fig. 6.3 con $h = 5.0$	121
6.5.	Perfil de densidad de partículas (figura superior izquierda), de parámetro de orden S (figura superior derecha) y campo de vectores directores locales (figura inferior) de un nemático en contacto con un sustrato sinusoidal con $L = 10$ y $A = 1.0$	122
6.6.	Igual que la Fig. 6.5 con $A = 1.5$	123
6.7.	Igual que la Fig. 6.5 con $A = 3.5$	124
6.8.	Igual que la Fig. 6.5 con $A = 4.0$	125
7.1.	Esquema de los estados superficiales de un fluido nematígeno isótropo en contacto con un sustrato estructurado: (a) estado seco , (b) estado rellenado (coexistencia isótropo-nemático), (c) estado mojado (coexistencia isótropo-nemático) y (d) estado rellenado (fuera de coexistencia).	128

7.2.	Representación de la energía libre por periodo y unidad de longitud en Z , F_z , de un estado de rellenado en función de la posición de la interfase para $\lambda = 100$ y $qA = 2.51$ con $w = 0.2$ (círculos) y $w = 0.25$ (cuadrados).	135
7.3.	Gráfica de los valores de F_z en función de w correspondientes a $\lambda = 40$ y $qA = 0.94$ para las distintas ramas: estados secos (triángulos), estados de rellenado (cuadrados), estados de mojado sin defectos (diamantes) y estados de mojado con defectos (círculos).	136
7.4.	Diagrama de fases esquemático para $\lambda = 40$.	137
7.5.	Igual que la Fig. 7.3 para $\lambda = 100$ y $qA = 1.26$ (figura superior izquierda), $qA = 1.70$ (figura superior derecha), $qA = 2.20$ (figura inferior izquierda) y $qA = 2.51$ (figura inferior derecha).	138
7.6.	Diagrama de fases esquemático para $\lambda = 100$.	139
7.7.	Igual que la Fig. 7.5 para $\lambda = 1000$.	140
7.8.	Diagrama de fases esquemático para $\lambda = 1000$.	141
7.9.	Panel izquierdo: Región de minimización para el cálculo de la energía libre elástica de los estados de rellenado simétricos. Panel derecho: Transformación de la región de minimización bajo la transformación de Schwarz-Christoffel.	143
7.10.	Panel izquierdo: Región de minimización para el cálculo de la energía libre elástica del estado de rellenado asimétrico. Panel derecho: Transformación de la región de minimización bajo la transformación de Schwarz-Christoffel.	146
7.11.	Representación de la contribución elástica a la energía libre como función de h_{intf} para $h = 0.25\lambda$ y $\lambda = 50$ (círculos), 100 (cuadrados) y 1000 (cruces) y: $l_1 = l_2$ (figura superior izquierda),	151
7.12.	Representación de F_N frente a w para las distintas ramas de estados superficiales en un sustrato almenado con $l_1 = l_2$, $\lambda = 50$ y, ordenados de izquierda a derecha y de arriba a abajo, $h/\lambda = 0.05, 0.10$ y 0.50 .	152
7.13.	Igual que la Fig. 7.12 pero con $\lambda = 100$.	153
7.14.	Igual que la Fig. 7.12 pero con $\lambda = 1000$ y, ordenados de izquierda a derecha y de abajo a arriba, $h/\lambda = 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.50 .	154
7.15.	Representación de F_N frente a w para las distintas ramas de estados superficiales en un sustrato almenado con $l_1 = 2l_2$, $\lambda = 50$ y, ordenados de izquierda a derecha y de arriba a abajo, $h/\lambda = 0.05, 0.075, 0.675$ y 0.75 .	155
7.16.	Igual que la Fig. 7.15 con $\lambda = 100$ y, ordenados de izquierda a derecha y de arriba a abajo, $h/\lambda = 0.05, 0.075$ y 0.45	156

7.17. Igual que la Fig. 7.15 con $\lambda = 1000$ y, ordenados de izquierda a derecha y de arriba a abajo, $h/\lambda = 0.05, 0.075, 0.20$ y 0.50 .	157
7.18. Representación de F_N frente a w para las distintas ramas de estados superficiales en un sustrato almenado con $l_2 = 2l_1$, $\lambda = 50$ y, ordenados de izquierda a derecha y de arriba a abajo, $h/\lambda = 0.05, 0.075, 0.10$ y 0.15	158
7.19. Igual que la Fig. 7.18 pero con $\lambda = 100$ y, ordenados de izquierda a derecha y de arriba a abajo, $h/\lambda = 0.05, 0.075, 0.10, 0.15$ y 0.675	159
7.20. Igual que la Fig. 7.18 pero con $\lambda = 1000$ y, ordenados de izquierda a derecha y de arriba a abajo, $h/\lambda = 0.05, 0.075, 0.20, 0.25$ y 0.30	160

Capítulo 1

Introducción

Los cristales líquidos, al menos en el ámbito científico, son conocidos desde finales del siglo XIX. En concreto fueron observados por vez primera en el laboratorio por el botánico austriaco Friedrich Reinidzer en 1888. Reinidzer observó que el benzoato de colestirilo, que es una sustancia derivada del colesterol, sólida a temperatura ambiente, al ser calentada hasta el punto de fusión, primero era un líquido turbio, y al continuar calentando, perdía su turbidez. No era la primera vez que un científico dedicado a las ciencias biológicas descubría un fenómeno que después acabaría siendo estudiado en el contexto de la física y la química, en concreto de la mecánica estadística, ya que en 1827 otro botánico y también biólogo, escocés en este caso, Robert Brown, observó por primera vez el movimiento browniano, que casi ochenta años después fue explicado teóricamente por Albert Einstein. Pronto se identificaron más sustancias con el mismo comportamiento y se llegó a la conclusión de que se debía a un nuevo estado de la materia, intermedio entre el sólido y el líquido. Debido a esto ya en 1889, Otto Lehmann, un físico alemán, acuñó el término cristal líquido, que se sigue usando en la actualidad. ¿Pero qué es un cristal líquido? Bueno, hoy en día podemos entenderlos como aquellos fluidos cuyas partículas son muy anisótropas y que pueden presentar, bajo ciertas condiciones, un mayor o menor orden. La forma más básica de orden de un cristal líquido (excluyendo el caso trivial del desorden, representado por la fase isotropa) es la fase nemática, en la que las partículas se orientan preferentemente en una dirección, aunque sin llegar a haber orden posicional de largo alcance [1]. La palabra nemático proviene del griego $\nu\eta\mu\alpha\tau$ (*nemat*), que significa *hilo*, nombre que es debido a las disclinaciones [39, 50, 67, 68, 100], que son defectos topológicos filiformes, valga la redundancia, que aparecen muchas veces en las fases nemáticas. Aunque estas sustancias son más conocidas y estudiadas por sus aplicaciones tecnológicas desde hace años [80–82], están muy presentes en la naturaleza y

se pueden encontrar sistemas biológicos que se organizan en fases de cristal líquido [58, 63], como los fosfolípidos, los principales componentes de las membranas celulares o las fibras de mielina, una lipoproteína que forma parte del recubrimiento de los axones de las neuronas. También aparecen fases de cristal líquido en los ácidos nucleicos, los polipéptidos, los carbohidratos, la solución proteica que da lugar a la seda de araña o ciertos virus. En cuanto a las aplicaciones tecnológicas, los cristales líquidos aparecen en dispositivos como calculadoras, monitores de ordenador, televisores, relojes digitales, salpicaderos de coches, juguetes electrónicos, móviles, fotocopadoras, proyectores o las ventanas de información de estaciones y aeropuertos. Una de las primeras aplicaciones tecnológicas se basa en la conocida como transición de Freedericksz [1, 7], en la que la aplicación de un campo eléctrico externo a una fase nemática provoca una respuesta elástica en ésta, como consecuencia de la reorientación que sufren las partículas. De esta forma se puede controlar el paso de la luz por un cristal líquido usando campos eléctricos, que es la base del funcionamiento de dispositivos biestables [38, 40, 44, 51, 57, 59, 83–85] como los monitores de ordenador y, en general, de dispositivos *LCD* (*liquid crystal devices*). También es una forma de medir las constantes elásticas asociadas a cada distorsión del campo nemático (esencialmente es el campo de las orientaciones en cada punto de la fase nemática). El interés pues de la investigación de los cristales líquidos en sus distintas fases ordenadas es grande, tanto por el conocimiento en sí del comportamiento de un fluido complejo, como por sus aplicaciones. Además de las fases ordenadas uniformes en el volumen, es de interés conocer y saber controlar dichas fases. Una forma de hacer esto, además del uso de campos eléctricos y magnéticos, es poner en contacto el cristal líquido con superficies, es decir, controlar el nemático de forma mecánica [26–28, 47–49, 61, 88–96]. Dichas superficies pueden controlar la ordenación y hacer aparecer nuevas fases gracias a la competición entre la respuesta elástica del sistema y la influencia que ejerce la superficie mediante la imposición de un anclaje [23–27, 39, 43–45, 54, 56, 64, 65, 98, 103], e incluso llegar a la nucleación de defectos topológicos, tanto en la misma superficie [32–34, 38, 40, 100] en contacto con el nemático, como en volumen. La respuesta elástica implicada es una nueva contribución energética [25–27, 39, 42, 44, 54–56, 62, 64, 65, 67, 98] no presente en el estudio de transiciones en fluidos simples, y que se debe a las distorsiones en la orientación de las partículas, es decir es una energía de exceso de una textura no uniforme, respecto de una uniforme. Mediante el uso de superficies se puede provocar una transición desde una fase nemática uniforme, propia de un volumen aislado, hasta una gran diversidad de texturas que pueden ser controladas a su vez, para provocar transiciones entre ellas. Este tipo de transiciones son llamadas de anclaje [25–27, 39, 55, 57, 65, 98] y se deben enteramente a

las condiciones impuestas sobre la superficie o sustrato. Además, cuando el fluido nematógeno se encuentra en su fase isotrópica, la presencia de sustratos estructurados puede dar lugar a fenómenos de mojado por nemático y otros relacionados, tales como la transición de rellenado. Esta fenomenología es mucho más compleja que la observada en fluidos simples, especialmente cuando los sustratos están estructurados. Vemos pues, que la presencia de superficies es fundamental en el entendimiento del comportamiento interfacial de los cristales líquidos y es de gran interés en microfluídica entender dicho comportamiento. En la industria microfluídica se busca la miniaturización de dispositivos que permitan tanto la síntesis como el análisis químico, tanto en aplicaciones industriales, como en la medicina o la biología. Hoy en día es posible producir superficies microestructuradas sólidas en escalas que van desde el micrómetro al nanómetro [65], mediante técnicas de fotolitografía o deposición de vapor, con casi cualquier geometría y periodicidad. Por ejemplo, es posible, desde el punto de vista tecnológico, esculpir una disposición periódica de canales o almenas. También es posible disponer de forma periódica una distribución de tiras con propiedades químicas distintas, que impongan diversos anclajes de forma periódica. Esta capacidad para tratar una superficie hasta dar lugar al sustrato deseado, permite además controlar la nucleación de defectos. Estos son de gran interés, porque permiten, por ejemplo, controlar el movimiento o atrapamiento de coloides en el seno de una fase nemática [36, 37, 60, 71, 86, 87].

En esta Memoria presentaremos los resultados de la investigación sobre el comportamiento interfacial de cristales líquidos nemáticos en contacto con sustratos microestructurados. La Tesis se organiza como sigue. En el Capítulo 2 introduciremos los modelos considerados en nuestro estudio. La metodología general usada para este estudio se detallará en el Capítulo 3. Los Capítulos 4-7 presentan los principales resultados de nuestra investigación. En el Capítulo 4 se obtiene la contribución de los núcleos de las singularidades en el campo de orientaciones dentro del modelo de Landau-de Gennes. Los Capítulos 5 y 6 tratan de las transiciones de anclaje de un nemático en contacto con sustratos estructurados, desde la perspectiva del modelo de Frank-Oseen en campo medio y mediante simulaciones de Monte Carlo, respectivamente. Finalmente, en el Capítulo 7 se analizará la fenomenología de mojado de estos fluidos con el modelo de Frank-Oseen en la aproximación de campo medio. Las principales conclusiones de la investigación se detallan en el Capítulo 8.

Capítulo 2

Los modelos de Landau-de Gennes y de Frank-Oseen

2.1. Parámetro de orden y director. El tensor de orden Q

Nuestro sistema de estudio consiste en un fluido nematógeno que se encuentra en contacto con sustratos estructurados. Las moléculas de un cristal líquido son anisótropas y, en nuestro caso, además, no son polares [35, 73] ni quirales, y pueden orientarse en una dirección preferente, pasando, en caso de que esto suceda, a una situación en la que se distingue un mayor orden. Si quiere caracterizarse el sistema, parece una elección natural elegir un vector \mathbf{n} que señale la dirección preferente, y que se llamaría director [1, 7]. Además, hay que definir un parámetro de orden que mida el grado de orden orientacional que hay en el sistema, anulándose en la fase más desordenada por razones de simetría y siendo no nulo en las fases más ordenadas, aumentando su valor conforme más ordenadas sean las fases y, por lo tanto, más simetrías se vean rotas [7]. En este trabajo solo se considerará la aparición de un orden orientacional, correspondiente a la fase de cristal líquido denominada nemática. Dado que el sentido de las moléculas al orientarse no es importante, sino solamente la dirección en que lo hacen, la dirección del director es lo único relevante, por lo que se impone que $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$. Pero el único vector que cumple esto último es el vector nulo, por lo que más que imponer aquella igualdad, es mejor pensar simplemente que las situaciones \mathbf{n} y $-\mathbf{n}$ son físicamente equivalentes. Sin abandonar ni mucho menos el concepto de director a la hora de describir un cristal líquido, sería mejor buscar otro ente matemático que no se viese afectado por una inversión, y este objeto es un tensor de orden dos. Ambos, el director y el tensor, estarán relacionados, como veremos en breve.

Para definir al parámetro de orden y al director y, de paso, obtener su relación, se puede seguir el razonamiento hecho en la Ref. [1]. Pensemos, pues, que la orientación de cualquier partícula de un cristal líquido viene dada por un par de ángulos θ y ϕ en un sistema de coordenadas esféricas. Sin pérdida de generalidad, consideremos que una de esas partículas se encuentra situada en el origen del sistema de referencia, y que el director está orientado en la dirección del eje Z , por lo que la coordenada radial tiene un valor constante y el ángulo θ es el formado por el vector de orientación de la partícula, \mathbf{u} , y el director. Si además suponemos que el cristal líquido es uniaxial, como siempre lo será en esta Tesis, tenemos que sólo es necesario uno de los dos ángulos, pues la partícula posee simetría de revolución. Nos quedamos entonces con θ , pues para ϕ hay simetría y es una coordenada ignorable [2, 3], y definimos la probabilidad de encontrar a la partícula con una orientación comprendida entre θ y $\theta + d\theta$ y ϕ y $\phi + d\phi$ de forma que sea proporcional a $\rho(\theta)$ sen $\theta d\theta d\phi$. Dado que sólo es importante la orientación de la partícula, no el sentido a lo largo de su eje de revolución, se debe cumplir que $\rho(\theta) = \rho(\pi - \theta)$, lo que asegura la equivalencia física entre las situaciones \mathbf{n} y $-\mathbf{n}$. Con estas condiciones, y tratándose de un problema esférico, la densidad de probabilidad puede expresarse en términos de los polinomios de Legendre [5]:

$$\rho(\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n P_n(\cos \theta) \quad (2.1)$$

en el que P_n es el polinomio de Legendre de orden n y A_n es el coeficiente asociado que tiene como expresión

$$A_n = \frac{2n+1}{2} \int_{-1}^1 \rho(\theta) P_n(\cos \theta) d(\cos \theta) \quad (2.2)$$

Puesto que $\rho(\theta) = \rho(\pi - \theta)$, los coeficientes impares A_{2n+1} ($n = 0, 1, 2, \dots$) son nulos. En general, es suficiente tomar los dos primeros términos del desarrollo que no sean nulos [1]. Para $n = 0$, y dado que $P_0(\cos \theta) = 1$, se obtiene que

$$A_0 = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \rho(\theta) d(\cos \theta) = \frac{1}{2C} \quad (2.3)$$

siendo C la constante de normalización que corresponda a la distribución $\rho(\theta)$. Para $n = 2$, $P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$, y por tanto

$$A_2 = \frac{5}{2} \int_{-1}^1 \rho(\theta) P_2(\cos \theta) d(\cos \theta) = \frac{5\langle P_2 \rangle}{C} \quad (2.4)$$

Se define el parámetro de orden nemático como $S = \langle P_2 \rangle$. Supongamos que la distribución $\rho(\theta)$ es muy aguda alrededor de un valor [10]. En ese caso cualquier valor medio de una función, $\int_{-1}^1 \rho(\theta) f(\theta) d \cos(\theta)$, que se calcule, admite la aproximación de tomar la función en aquel valor alrededor del cual la distribución es aguda [10]. Teniendo en cuenta que $0 < \theta < \pi$, imaginemos que ρ es muy aguda alrededor de $\theta = \frac{\pi}{2}$, entonces $\cos^2 \theta = 0$ y $S = -\frac{1}{2}$. Si ρ es muy aguda alrededor de $\theta = 0$ o, lo que es físicamente equivalente, de $\theta = \pi$, entonces $\cos^2 \theta = 1$ y $S = 1$. Y si las partículas se orientan aleatoriamente cubriendo todas las direcciones, por lo que no hay ningún valor de θ destacado, $\rho(\theta)$ estaría uniformemente distribuida, por lo que sería constante y el valor medio de P_2 se calcularía de forma trivial como $S = 0$. Con esto se ve que S puede dar cuenta de los estados isotrópico, con $S = 0$; nemático cuyo valor extremo sería $S = 1$, en el que habría un ordenamiento perfecto en la dirección del director; y un estado planar aleatorio el que las partículas estarían ordenadas en el plano perpendicular al director y cuyo valor extremo sería $S = -\frac{1}{2}$ [9].

Sin embargo, S no es el parámetro de orden que buscamos, puesto que es un escalar y por lo que hemos discutido anteriormente necesitamos que incorpore información sobre la orientación preferencial de la fase nemática. Para proponerlo, expresamos el polinomio de Legendre P_2 en términos del director

$$P_2 = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) = \frac{1}{2}(3(\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})^2 - 1) \quad (2.5)$$

Como P_2 es un polinomio cuadrático y dado que $\mathbf{n} \cdot \mathbf{u} = n_i u_i$ (usando el criterio de suma de Einstein), entonces $(\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})^2 = n_i u_i n_j u_j = n_i n_j u_i u_j$. Por otro lado, $1 = \delta_{ij} u_i u_j$, por lo que $P_2 = \frac{1}{2}(3n_i n_j u_i u_j - \delta_{ij} u_i u_j) = \frac{1}{2}(3n_i n_j - \delta_{ij}) u_i u_j = \frac{1}{2} Q'_{ij} u_i u_j = \frac{1}{2} \mathbf{u}^T \mathbf{Q}' \mathbf{u}$. A partir de esto definimos el parámetro de orden \mathbf{Q} como el tensor de segundo orden con componentes $Q_{ij} = S Q'_{ij}$, conteniendo tanto al parámetro de orden escalar S como al director. Luego \mathbf{Q} es un buen parámetro de orden para describir un cristal líquido uniaxial tanto en su fase isotrópica (tener en cuenta que \mathbf{n} no está definido en esta fase al no haber, por definición, dirección preferente a lo largo de la cual se orientan las moléculas), como en la nemática. Además, sin pérdida de generalidad, y volviendo a la relación con el director, tomemos éste en la dirección del eje Z (y por sencillez en el sentido positivo, aunque esto no sea relevante para el director), es decir, $\mathbf{n}^T = (0, 0, 1)$. Dado que el cristal líquido es uniaxial, no son relevantes las direcciones en el plano perpendicular al director, por lo que el tensor queda en forma diagonal. Como se puede comprobar usando la definición de Q_{ij} , tenemos que \mathbf{n} corresponde al autovector asociado al mayor autovalor de \mathbf{Q} , que es S , y que los otros dos autovalores son iguales a $-\frac{S}{2}$ (es decir, es un autovalor dos veces degenerado y siempre se podrán encontrar dos

direcciones distintas y perpendiculares asociadas al mismo [6]). Notar que se cumple, efectivamente, $\text{Tr}(\mathbf{Q}) = 0$ y que \mathbf{Q} es invariante bajo el intercambio de índices, luego es simétrico. Pero además posee dos características de las que el director carece. La primera es que, como es trivial comprobar, es invariante bajo la transformación $\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n}$. La segunda es que, al contener S , que mide el grado de orden, es especialmente adecuado cuando en el sistema hay inhomogeneidades o defectos (de los que hablaremos en breve). En particular, estos últimos emergen de manera natural en modelos que usan como parámetro de orden \mathbf{Q} y no es necesario introducirlos *ad hoc*, como ocurre en caso de que la descripción se haga usando el director. Esto se debe a que en la singularidad del defecto, al igual que lo que ocurre en una fase isotropa, no hay una orientación preferente de las moléculas.

El parámetro de orden se puede definir de forma más general cuando hay que tener en cuenta la aparición de biaxialidad [1] (otra ventaja de \mathbf{Q} frente a \mathbf{n} , pues sólo con el director no se puede describir esta situación). En ese caso \mathbf{Q} sería

$$Q_{ij} = \frac{1}{2}S(3n_i n_j - \delta_{ij}) + \frac{1}{2}B(k_i k_j - l_i l_j) \quad (2.6)$$

donde $\{\mathbf{n}, \mathbf{k}, \mathbf{l}\}$ forman un triedro ortonormal y $B = \frac{3}{2}\langle \sin^2 \theta \cos 2\theta \rangle$ es el parámetro de biaxialidad que caracteriza el orden orientacional en el plano perpendicular a \mathbf{n} . En el caso de un cristal líquido uniaxial $B = 0$.

2.2. Modelos de campo medio

De entre todos los modelos propuestos para describir un cristal líquido, en esta Tesis consideraremos dos: el modelo de Landau-de Gennes (LdG) y el modelo de Frank-Oseen (FO). Ambos son modelos continuos, por lo que prescinden de los aspectos microscópicos del sistema. En los dos casos se propone un funcional del parámetro de orden correspondiente que da cuenta del coste en energía libre de una configuración dada. A nivel de campo medio, el perfil de parámetro de orden de equilibrio se obtiene minimizando dicho funcional [1, 7].

2.2.1. El modelo de Landau-de Gennes

El modelo LdG es un modelo que toma como parámetro de orden el tensor \mathbf{Q} . Es especialmente útil si hay defectos topológicos presentes, en el sentido de que estos surgen de forma natural. El problema es que es computacionalmente costoso en cuanto se va más allá del caso homogéneo y se introducen

influencias externas, como son paredes que induzcan un orden y modifiquen el director, cosa que ocurre en esta Tesis [26, 27].

Para introducir el modelo de Landau-de Gennes consideremos la transición isótropo-nemático [1]. Desde un punto de vista experimental, se ve que para una cierta temperatura T_c hay una discontinuidad en el parámetro de orden, es decir, S es una función discontinua de la temperatura en T_c , lo que implica que la transición es de primer orden. De manera análoga a como se procede en la teoría de Landau de transiciones de fase, se propone un desarrollo en \mathbf{Q} de la densidad de energía libre en las cercanías de la transición isótropo-nemático [7].

$$f_b = \frac{1}{2}A(T)\text{Tr}(\mathbf{Q}^2) + \frac{1}{3}B(T)\text{Tr}(\mathbf{Q}^3) + \frac{1}{4}C(T)(\text{Tr}(\mathbf{Q}^2))^2 \quad (2.7)$$

donde A se toma de la forma $A = a(T - T^*)$ con $a > 0$. Por otro lado, tanto $B < 0$ como $C > 0$ se consideran independientes de la temperatura. En este desarrollo se tiene en cuenta que la densidad de energía libre es un escalar, por lo que dicho desarrollo debe depender de los invariantes de \mathbf{Q} bajo rotaciones, que son $\text{Tr}(\mathbf{Q}) = 0$, $\text{Tr}(\mathbf{Q}^2)$ y $\text{Tr}(\mathbf{Q}^3)$ [7].

En el caso de un nemático uniaxial, $\text{Tr}(\mathbf{Q}^2) = \frac{3}{2}S^2$ y $\text{Tr}(\mathbf{Q}^3) = \frac{3}{4}S^3$, por lo que la Ec. (2.7) se reduce a

$$f_b = \frac{3}{4}A(T)S^2 + \frac{1}{4}B(T)S^3 + \frac{9}{16}C(T)S^4 \quad (2.8)$$

Minimizando f se obtienen los valores de equilibrio $S_0 = 0$ para la fase isótropa y $S_0 = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 24AC}}{6C}$ para la fase nemática. Recordar que en el estado isótropo la degeneración es máxima y anula todos los autovalores de \mathbf{Q} debido a que la traza es nula. Por otra parte, que haya un término de la forma S^3 no nulo cuyo signo sea negativo asegura, como se puede ver en la gráfica 2.1, que la transición sea de primer orden. El término en S^2 es directamente responsable de la transición isótropo nemático dado que es el único dependiente de la temperatura a través de A . La temperatura de transición T_c se obtiene cuando los estados isótropo y nemático tienen el mismo valor de $f_b = 0$, de donde $T_c = \frac{B^2}{24Ca} + T^*$. Por otro lado T^* corresponde a la espínodal del estado isótropo.

En un nemático el director no tiene que ser uniforme. Esto se debe a la presencia de paredes, campos eléctricos o magnéticos aplicados y demás influencias externas. Es por esto por lo que se introduce una densidad de energía elástica que dé cuenta de las deformaciones observadas en el director al pasar de un punto a otro del nemático [1, 7].

Para ello se dota al parámetro de orden \mathbf{Q} de un carácter local, es decir, se considera que \mathbf{Q} es función del vector de posición \mathbf{r} y se considera una

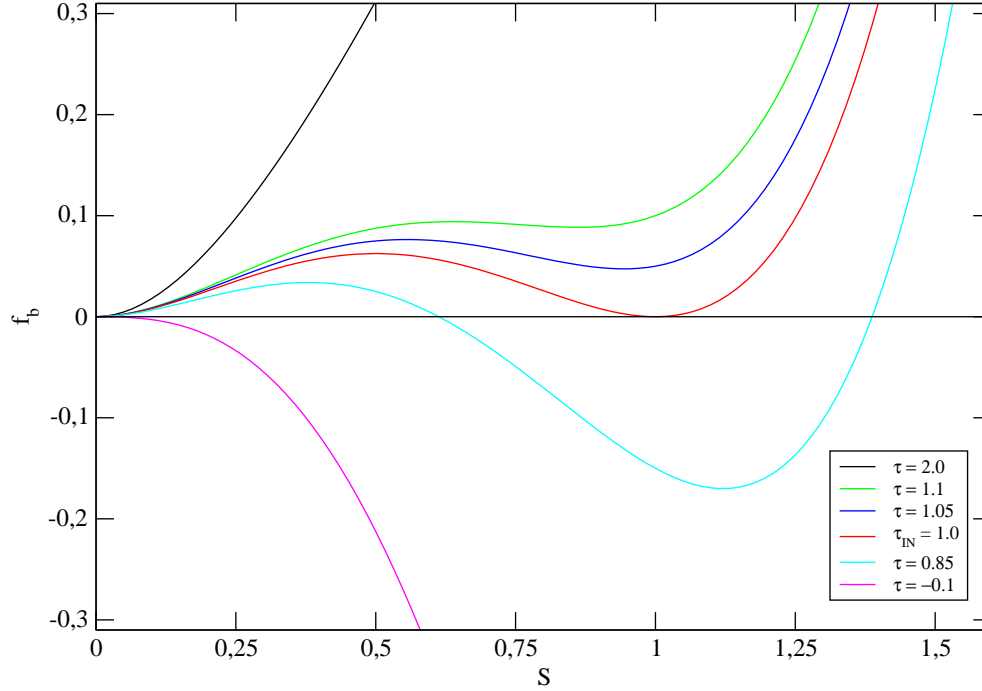


Figura 2.1: Densidad de energía libre en función del parámetro de orden para distintas temperaturas ($\tau = 24a(T - T^*)C/B^2$).

energía más general que en principio depende de \mathbf{Q} y sus derivadas. Esto lleva a una expresión de la densidad de energía elástica dentro del modelo LdG de la forma

$$f_e = \frac{1}{2}L_1\partial_k Q_{ij}\partial_k Q_{ij} + \frac{1}{2}L_2\partial_j Q_{ij}\partial_k Q_{ik} + \frac{1}{2}L_3Q_{ij}\partial_i Q_{kl}\partial_j Q_{kl} \quad (2.9)$$

En esta Tesis consideraremos esta energía con sólo los dos primeros términos, es decir, con $L_3 = 0$. Como veremos más adelante, esta condición lleva a la igualdad entre las constantes elásticas K_1 y K_3 .

2.2.2. El modelo de Frank-Oseen

El modelo de Frank-Oseen [101, 102] es un modelo creado para describir la energía elástica y toma como parámetro de orden el director, por lo que hay que introducir *ad hoc* los defectos si estos aparecen [27]. Lo que se gana entonces con el modelo de FO es una descripción más detallada del comportamiento de la energía elástica, entre otros resultados que se expondrán más adelante. Este modelo, puede considerarse una aproximación del modelo de

LdG cuando de aquél se deduzca que \mathbf{Q} varía sólo en su parte tensorial, expresada a través del director, y prácticamente su parte escalar S se mantenga constante. De hecho, en la Ref. [1] se señala que por debajo de la temperatura de transición isotropo-nemático, T_c , las fluctuaciones en S son pequeñas, siendo más importantes las del director. Ambos modelos están pues relacionados, pero además se puede encontrar una relación entre las descripciones que hacen de las distorsiones elásticas, siempre y cuando se trate de un cristal líquido uniaxial, dado que, como se ha dicho anteriormente, el modelo de FO realiza una descripción usando el director únicamente y esto no es suficiente en el caso de biaxialidad no nula.

La teoría de FO es un modelo macroscópico continuo de elasticidad generalizada. No vamos a hacer una presentación rigurosa de lo que es una teoría generalizada de la elasticidad [7], pero sí dar algunas nociones sobre la misma con el fin de indicar el origen del modelo FO como teoría elástica, más allá de la visión del mismo como una aproximación, bajo ciertas condiciones, al modelo LdG. Tendremos en todo momento presente la idea de Landau de que la energía libre de un sistema (y su densidad de energía libre también) es una función analítica del parámetro de orden, por lo que admitirá un desarrollo en serie, en las cercanías de la transición, en términos dependientes de dicho parámetro. En una transición de fase desde una más desordenada a una más ordenada, hay rupturas de simetrías propias de la fase más desordenada. Un ejemplo, que atañe a esta Tesis por su temática, es la ruptura de la simetría de rotación que ocurre al pasar del estado isotropo a un estado nemático uniforme. Muchas veces, además, dicha ruptura de simetría es continua, dado que la propia simetría lo es, es decir, hay infinitos estados ordenados equivalentes entre ellos que, por lo tanto, pueden transformarse unos en otros. O sea, que la ruptura puede llevar a cualquiera de esos estados sin preferencia por ninguno de ellos (y proceder de un estado que es equivalente a otra cantidad infinita de estados, en particular si dicho estado es de una fase isotropa). En el caso en el que se pasa del isotropo al nemático uniforme, la ruptura de simetría lleva a cualquier estado con una sola dirección del director para todo el sistema, de modo que si se reorienta *en bloque* el sistema respecto a *un* eje común para todo el sistema (no se trata de girar todas las partículas el mismo ángulo y cada una respecto a un eje, siendo todos paralelos entre sí), en cualquiera de las direcciones del espacio, obtenemos un estado equivalente al anterior. Dado que el número de orientaciones del espacio es infinito, tenemos infinitos estados equivalentes por los que se puede pasar de forma continua cambiando los valores de alguna variable también continua. Luego vemos que en un desarrollo de f_e los términos que aparezcan contendrán derivadas de las componentes del director. Como además en un nemático se tiene que la energía libre es invariante bajo las transformaciones $\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n}$ y $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$,

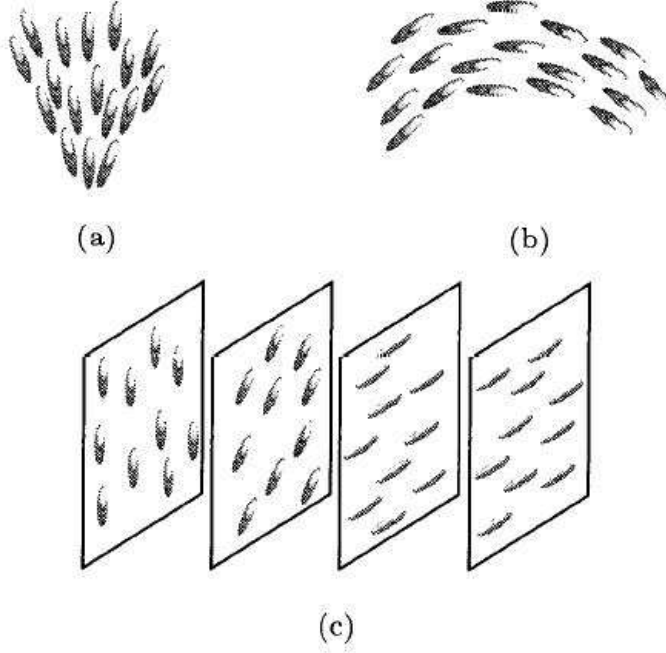


Figura 2.2: Distorsiones elásticas de tipo (a) *splay*, (b) *bend* y (c) *twist*.

quedan excluidos los términos lineales en $\nabla \cdot \mathbf{n}$, quedando en términos de los cuadrados de las derivadas del director. Por todo esto la forma de la energía libre elástica propuesta será de la forma [7]:

$$f_e = \frac{1}{2} K_{ijkh} \nabla_i n_j \nabla_k n_h \quad (2.10)$$

Sobre esta forma propuesta se hacen una serie de consideraciones matemáticas [1, 7] que permiten reducirla a la ya conocida para el modelo FO. Para este modelo existen tres tipos de modos de deformación del orden orientacional de un nemático en *bulk*, que denominaremos *splay*, *twist* [105–107] y *bend*, tal y como muestra la figura 2.2

Asimismo, existe un modo de deformación orientacional sobre la frontera del nemático que se denomina *saddle-splay* [15]. La densidad de energía libre en el modelo FO solo tiene en cuenta las distorsiones elásticas, y tiene la expresión

$$f_e = \frac{1}{2} \left(K_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_2 (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + K_3 (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 + K_{24} \nabla \cdot [(\mathbf{n} \cdot \nabla) \mathbf{n} - \mathbf{n} (\nabla \cdot \mathbf{n})] \right) \quad (2.11)$$

en la que K_1 , K_2 y K_3 son las constantes de *splay*, *twist* y *bend*, respectivamente y K_{24} es la constante de *saddle-splay*. El efecto de ésta última se anula para anclaje homeotrópico, por lo que en general, la ignoramos en esta Tesis.

La conexión con el modelo de LdG se establece si se considera que S no difiere del valor de *bulk* en todo el nemático, y además si los cambios típicos de \mathbf{n} se producen en una escala que sea muy grande comparada con el tamaño típico molecular, o más precisamente con la longitud de coherencia ξ_0 (que es típicamente del tamaño molecular), es decir, si la variación de \mathbf{n} es muy pequeña a lo largo de una distancia del orden de la longitud de coherencia $\xi_0 \nabla \cdot \mathbf{n} \ll 1$ [1]. Bajo estas condiciones, las relaciones entre las constantes de ambos modelos son: $K_1 = K_3 = 9S^2L_1(2 + L_2/L_1)/4$ (en general, K_1 y K_3 son muy parecidas cerca de la transición isotropo-nemático) y $K_2 = 9S^2L_1/2$, para $L_3 = 0$.

Hay otra aproximación en el modelo FO que también se suele hacer y que se usa en esta Tesis: la aproximación de una constante, que consiste en considerar que $K_1 = K_2 = K_3 = K$. La densidad de energía elástica de Frank-Oseen queda entonces de la forma

$$f_e = \frac{1}{2}K\partial_i n_j \partial_i n_j = \frac{1}{2}K [(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\nabla \times \mathbf{n})^2] \quad (2.12)$$

En esta aproximación $K = \frac{9}{2}S^2L_1$ (en la energía de LdG tomaríamos $L_2 = L_3 = 0$).

2.2.3. Otros modelos de campo medio

Aquí hacemos un resumen muy breve de algunas de las primeras teorías que usando la mecánica estadística trataban de explicar el comportamiento de los cristales líquidos. Éstas se centran en el fenómeno más evidente: la transición isotropo-nemático. Aunque dichas teorías son aproximaciones de campo medio, tienen un carácter más microscópico que el modelo LdG.

La aproximación de Onsager [1, 11], por ejemplo, consiste en suponer que las únicas fuerzas relevantes en las interacciones entre partículas son las de repulsión (que se suponen infinitas) que impiden que se penetren unas a otras (partículas duras), por lo que bastaba con considerar la fracción de volumen de las partículas $\Phi = c\pi LR^2$ (las partículas son cilindros de radio R y longitud L), siendo c la concentración de partículas, que el sistema está muy diluido $\Phi \ll 1$ y que los cilindros son muy largos $L \gg R$. Usa un funcional de energía libre para partículas esféricas, es decir, completamente simétricas, con un término que da cuenta de la variación de entropía y otro término que tiene en cuenta el volumen excluido. Onsager modificó dicho funcional introduciendo una distribución angular de las orientaciones de las partículas

para poder usarlo con partículas cilíndricas altamente asimétricas, es decir, partículas cuyas razones entre las longitudes y los radios fueran muy grandes $\frac{L}{R} \gg 1$ (la distribución está normalizada por la concentración c). La minimización de dicho funcional respecto de la distribución angular predice tanto la transición observada y, además, que es fuertemente de primer orden, así como el valor del parámetro de orden, aunque muy sobreestimado, $S \approx 0.84$ [1]. Que sea fuertemente de primer orden y la sobreestimación del valor de S son hechos relacionados y tienen un mismo origen: la naturaleza del modelo mismo. Este resultado es independiente de la temperatura, porque la minimización se hace con una distribución angular de prueba, un *ansatz*, dada la gran dificultad que supone la minimización del funcional. La función usada tiene un parámetro independiente de la temperatura respecto del que se hace la minimización, dando como resultado un parámetro de orden independiente de la temperatura. Por eso se suele decir, que el modelo de Onsager es atómico, pero pone en evidencia que sólo considerando la anisotropía de las moléculas ya tiene que existir una transición isotropo-nemático. Además, hace una descripción muy exacta del estado isotropo, dado que en ese caso, la distribución angular está uniformemente distribuida, proporcionando un resultado exacto, siempre que el sistema esté muy diluido y que $\frac{L}{R} \gg 1$. La predicción de las fracciones de volumen, justo en la transición, para ambas fases son: $\Phi = 4.5 \frac{D}{L}$ para la nemática y $\Phi = 3.3 \frac{D}{L}$ para la isotropa, con $D = 2R$ [1].

Otra aproximación es la de Flory [1, 11]. En este caso se trata de un modelo de red en el que cada partícula está descrita como un conjunto de puntos de la red ocupados sin que tengan que ocupar todas las partículas el mismo número n de puntos, lo que da cuenta de una posible polidispersidad. Este número hace, en esta aproximación, el mismo papel que la razón $\frac{L}{R}$ en la aproximación de Onsager. Una partícula que forme un ángulo distinto de 0 (o π) con la red es representada por un grupo de pequeños conjuntos de puntos, cada uno de ellos formando un ángulo 0 (o π) con la red. Este modelo, por su propia naturaleza, considera de forma muy simple la distribución angular de las partículas, por lo que la descripción de la fase isotropa es pobre y por lo mismo el valor predicho del parámetro de orden para la transición isotropo-nemático está incluso más sobreestimado que en la aproximación de Onsager [1]. La descripción de la fase nemática para $S < 1$ es aproximada, sin embargo tiene la ventaja de poder hacer una descripción muy exacta de un sistema de alta densidad y perfectamente ordenado, es decir, con $S = 1$, porque en ese caso la función de partición puede ser calculada analíticamente. Además, sí pone de manifiesto que la transición existe, sólo teniendo en cuenta, de forma implícita, que las partículas son anisótropas. Por lo tanto las aproximaciones de Onsager y de Flory son exactas en límites opuestos, por

lo que se complementan. La predicción de las fracciones de volumen, justo en la transición, para ambas fases son: $\Phi \approx 12.5 \frac{D}{L}$ para la nemática y $\Phi \approx 8 \frac{D}{L}$ para la isotrópica, con $D = 2R$ y $\frac{L}{D} \geq 10$ [1]. Como podemos ver, en esta aproximación los resultados tampoco presentan una dependencia respecto de la temperatura.

El último modelo del que vamos a hablar es el de Maier-Saupe para cristales líquidos uniaxiales [1, 11]. En este modelo ya hay una dependencia con la temperatura, aunque en el modelo original dicha dependencia no se consideraba. Siguiendo, como con los anteriores modelos, con la presentación de los mismos de de Gennes y Prost [1], estos señalan que la razón por la que los anteriores son atérmicos es que el potencial de interacción que usaban los anteriores es puramente repulsivo y además infinito. Por lo tanto la forma de arreglar este problema es introducir un término que dé cuenta de una interacción atractiva entre partículas. Se introduce un funcional de entalpía libre por partícula (usan el potencial químico, fijando la presión y la temperatura) en el que hay un término que da cuenta de las variaciones de entropía debido a la orientación de las partículas y otro término que da cuenta de las interacciones entre las partículas, pero sin entrar en descripciones microscópicas. El uso de estos dos términos es análogo, como podemos ver, a lo que se hace en el modelo de Onsager. Las moléculas, aunque se consideran asimétricas, sí tienen simetría de revolución y su distribución de orientaciones depende de dos ángulos θ y ϕ . Originalmente el término que da cuenta de las interacciones, que es de la forma

$$G = -\frac{1}{2}U(p, T)S^2 \quad (2.13)$$

se suponía enteramente debido a interacciones tipo van der Waals e independiente de la temperatura, pero posteriormente se introdujo una dependencia respecto de T . Este modelo consigue, al igual que los anteriores, predecir la transición isotropo-nemático y dar un valor del parámetro de orden. La minimización del funcional respecto de la distribución de orientaciones nos proporciona la forma de la propia distribución y la posibilidad de calcular el parámetro de orden de forma autoconsistente. Para temperaturas inferiores a la de transición T_c , el modelo predice que la fase nemática es estable. Para temperaturas mayores a T_c predice que la fase isotrópica es estable. Además, la temperatura de la transición viene definida por

$$\frac{k_B T_c}{U(T_c)} = 4.55 \quad (2.14)$$

de lo que se deduce que el valor de T_c puede cambiar si cambia $U(T_c)$. El modelo predice que $S \equiv S(T_c) = 0.44$, un valor mucho más cercano al aceptado

hoy en día ($S(T_c) = 0.4$) y que la transición es de primer orden. Teniendo en cuenta la relación 2.14 se tiene que a pesar de que el valor de T_c pueda cambiar, la transición siempre se produce con el mismo valor de S .

Como vemos, la clave del modelo, que permite hacer una predicción mucho mejor que las de los anteriores, es la introducción del término 2.13 [1].

2.3. Energía superficial

La presencia de superficies en contacto con un nemático introduce una nueva energía a añadir en el sistema. Dicha presencia induce orden en las cercanías de las paredes, afectando tanto al parámetro de orden S , como al campo de orientaciones. La fuerza con la que una superficie induce la orientación del director y afecta al orden cerca de ella, en una visión alejada de la escala microscópica, se llama anclaje w . Existen dos regímenes para éste: el anclaje fuerte y el anclaje débil. Al mismo tiempo pueden distinguirse otras formas de anclaje atendiendo a la orientación del director : anclaje homeotrópico, o perpendicular a la superficie y anclaje planar, o paralelo a la pared (que además puede ser o no degenerado), o cónico, si el sustrato favorece que las moléculas del cristal líquido formen un ángulo entre 0 y $\frac{\pi}{2}$ con la normal a la superficie. Hay, pues, dos aspectos en el anclaje: la orientación por un lado y la intensidad o fuerza del mismo por otro. En esta Tesis se usa el anclaje homeotrópico fuerte en general, con algunos casos en el que el planar es impuesto.

Vamos a introducir la densidad de energía de superficie en el modelo LdG y a usarla con objeto de poder tener una expresión cuantitativa del concepto de anclaje y la definición de la longitud de extrapolación [1, 64]. Esta energía penaliza las desviaciones de las orientaciones en una superficie respecto de la orientación impuesta. En el modelo LdG la densidad de energía de superficie se expresa en general con la forma [8]:

$$f_s = \frac{W}{3} \text{Tr}(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_s)^2 \quad (2.15)$$

donde \mathbf{Q}_s es el parámetro de orden tensorial favorecido por la superficie. En problemas de mojado, en vez de esta expresión se usa su versión linealizada que, salvo una constante irrelevante, se puede expresar como [99]

$$f_s = -\frac{2}{3}w \text{Tr}(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{Q}_s) \quad (2.16)$$

con $\mathbf{Q}_s = (3\boldsymbol{\nu} \otimes \boldsymbol{\nu} - 1)/2$ [65], donde $\boldsymbol{\nu}$ es la normal a la superficie y w una constante que indica la fuerza del anclaje. Como se puede ver, w contiene

la intensidad del anclaje y la parte tensorial $\text{Tr}(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{Q}_s)$, la orientacional. Para desviaciones pequeñas de la orientación en la superficie respecto de la impuesta [8] (como es el caso, porque usamos condiciones de anclaje fuerte) la expresión anterior se aproxima a la conocida densidad de energía de Rapini-Papoular que viene dada en términos del director y de la normal al sustrato y es:

$$f_s^{RP} = -\frac{W}{2}(\mathbf{n}(\mathbf{s}) \cdot \boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}))^2 \quad (2.17)$$

donde $\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s})$ es el vector normal, hacia afuera, al sustrato en \mathbf{s} . Recordemos que lo dicho hasta ahora, es decir, los modelos continuos para las energías elástica y superficial, es válido si la escala característica del sistema es mayor que la longitud de coherencia ξ_0 , estando ésta típicamente en la escala molecular.

Una magnitud que permite caracterizar la competición entre la energía elástica y la de una superficie en un nemático es la longitud de extrapolación de Kléman-de Gennes [1], ξ_{ext} . Gracias a ésta se puede establecer una diferencia cuantitativa entre regímenes de anclaje fuerte y de anclaje débil. La distancia de extrapolación se define de la forma $\xi_{ext} = K/w$. Con esta definición se tiene que el anclaje será fuerte cuando el efecto de la superficie sea mayor que el elástico, es decir, cuando $\xi_{ext} \ll 1$ (damos por supuesto que K y w son constantes reducidas) y débil en caso contrario. Tomando ξ_0 podemos interpretar el límite de anclaje fuerte como aquél en el que se cumple la condición $\xi_{ext} \sim \xi_0$. Por el contrario, el límite de anclaje débil sería $\xi_{ext} \gg \xi_0$. Si esto último ocurre, ξ_{ext} , en principio, puede ser del orden de la escala de longitudes del sistema, λ y es importante tener esto en cuenta en los cálculos pues, en ese caso, ya no estaríamos en el régimen de anclaje fuerte. En esta Tesis, se puede dar la condición la condición $\xi_{ext} \gg \xi_0$, pero siempre se tiene que $\lambda \gg \xi_{ext}$. En ese caso, ξ_{ext} se puede despreciar frente a λ y podemos decir que el sistema se encuentra en el límite de anclaje fuerte. Esto también se refleja en las energías elástica y superficial. De la definición de longitud de extrapolación se deduce que su valor da una idea de la importancia relativa que tiene la energía elástica frente a la superficial y viceversa. Entre los resultados de la Tesis se verá que la energía elástica, concretamente el término dominante de la misma (que no es de tipo Berreman) depende de la escala del sistema de forma logarítmica, en tanto que la energía superficial depende linealmente de la escala del sistema. Esto indica que para escalas grandes, en particular, grandes frente a ξ_{ext} , la energía superficial dominará sobre la elástica, por lo que ésta es una forma de comprobar a posteriori que suponer a priori el límite de anclaje fuerte es correcto si $\lambda \gg \xi_{ext}$. De todas formas, una justificación de que dicho límite implica la condición $\lambda \gg \xi_{ext}$ se puede obtener considerando sistemas en los que las distorsiones orientacionales del nemático se dan en el plano, de manera que el director viene caracterizado

por un campo angular $\theta(\mathbf{r})$ [24, 25]: Tengamos en mente el modelo FO por sencillez, aunque en principio nada nos impide usar el modelo LdG. Reescalamos el dominio con una longitud, por lo que todas las longitudes reescaladas del sistema se comparan con la unidad; sea λ la longitud que sirva de factor de escala. El reescalado es de la forma $\mathbf{r}^* = \mathbf{r}/\lambda$ y $\theta^*(\mathbf{r}^*) = \theta(\mathbf{r})$, por lo que obtenemos un funcional de energía libre reescalado. Al minimizar el funcional de FO, y suponiendo la aproximación de una constante elástica, obtenemos la ecuación de Laplace en un dominio reescalado y sujeta a un potencial de anclaje efectivo $W^* = \lambda W$, también reescalado, sobre el sustrato (la condición de contorno), que da como resultado la longitud de extrapolación reescalada $\xi_{ext}^* = \xi_{ext}/\lambda$, que en el límite de anclaje fuerte se puede despreciar porque se cumple $\xi_{ext}^* \ll 1$, es decir, $\xi_{ext}/\lambda \ll 1$, es decir, $\lambda \gg \xi_{ext}$.

2.4. Defectos topológicos.

Los defectos topológicos son singularidades del campo director dentro de una fase de cristal líquido. Centrándonos en la fase nemática (también aparecen defectos en fases más ordenadas y complejas, pero nosotros no las consideramos), los defectos que se observan son disclinaciones, que están determinados por las cargas topológicas que poseen. La carga topológica, que en el caso de dos dimensiones, o en el caso de tres dimensiones, pero habiendo simetría traslacional en una de ellas, como ocurre en los sistemas que se estudian en esta Tesis, se define a partir el ángulo θ recorrido por el director cuando realiza un giro de 2π alrededor del defecto, con independencia de la distancia al mismo. La expresión [7, 53] de la misma es

$$I = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{d\phi} d\phi \quad (2.18)$$

siend I la carga del defecto y ϕ el segmento del circuito cerrado que recorre el director en su giro alrededor del defecto.

Los defectos para esta Tesis son fundamentales, por lo que en esta sección hablaremos brevemente sobre estos y su relación con el modelo FO. Consideremos el modelo de FO bidimensional o tridimensional con simetría traslacional a lo largo de un eje (por ejemplo, el eje Z), y que el director está en el plano XY , esto es, $\mathbf{n} = (-\sin\theta(\mathbf{r}), \cos\theta(\mathbf{r}), 0)^T$, siendo θ el campo orientacional. En este caso, la minimización del funcional de FO lleva a la ecuación de Laplace para el campo θ ($\nabla^2\theta = 0$). Al representar θ un ángulo, en general será una función multivaluada [14], ya que al dar una vuelta completa alrededor de cualquier punto su valor se incrementa en $\pm 2\pi$. Pero además, y debido a la equivalencia de los estados con \mathbf{n} y $-\mathbf{n}$, soluciones que

al dar una vuelta completa alrededor de un punto cambien en un múltiplo impar de π también son permisibles. Es conocido que la ecuación de Laplace admite soluciones singulares que tienen este comportamiento: $\theta = I\phi + \theta_0$, donde el ángulo ϕ es el ángulo que el vector posición del punto respecto al origen forma con el eje X . Usando la definición Ec. (2.18), es fácil comprobar que I es la carga topológica del defecto. Si θ cambia múltiplos de π en un giro completo alrededor del origen, se tiene que estas disclinaciones deben tener carga semientera. En el origen el campo orientacional no está bien definido, lo que introduce una singularidad situada en la posición del núcleo del defecto, por lo que la presencia de disclinaciones modifica el dominio en el que se resuelve la ecuación de Laplace. En este caso aparece, además, un corte (si estamos usando el modelo FO) que introduce un salto θ de valor $2I\pi$, al circundar el defecto, que tiene sentido matemático, pero no físico, debido, de nuevo, a la equivalencia entre \mathbf{n} y $-\mathbf{n}$ y/o el carácter angular de θ . Luego se introducen nuevas condiciones que contemplen esta situación y que eviten tanto al corte, como al núcleo del defecto [27]. De esta manera se evita la singularidad logarítmica de la energía libre asociada a las distorsiones elásticas cerca del núcleo del defecto. En este punto hay que mencionar que las disclinaciones también se pueden observar en el marco del modelo de LdG [32–34], pero en este caso el parámetro de orden tensorial \mathbf{Q} es una función regular en todo el espacio. Esta aparente contradicción se solventa porque el orden nemático S decae a cero cuando nos acercamos al núcleo del defecto, con una longitud característica de decaimiento que es del orden de la longitud de coherencia. Por tanto, es completamente natural excluir en la evaluación de la energía libre elástica en el marco del modelo de FO una vecindad del núcleo del defecto, a la que, además, habrá que asignarle una contribución de energía libre finita que hay que obtener con modelos más detallados que el modelo de FO. Volveremos a este punto más adelante.

Finalmente, hay que mencionar que en el caso general tridimensional hay diferencias [7]. Mediante técnicas de topología [53] se puede mostrar que las únicas disclinaciones estables que pueden aparecer tienen cargas $\pm 1/2$. Además, aparecen defectos puntuales (*hedgehogs*), que pueden interpretarse como el límite de una disclinación circular cuando su radio tiende a cero.

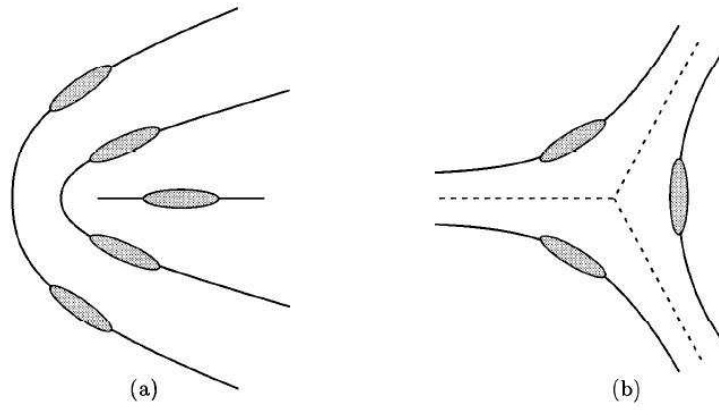


Figura 2.3: Disclinaciones de cargas topológicas (a) $+\frac{1}{2}$ y (b) $-\frac{1}{2}$.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Introducción

En este Capítulo se describirán las diversas técnicas numéricas que se han utilizado para el estudio de cristales líquidos en presencia de sustratos estructurados. Nos centraremos en la técnica del método de los elementos de contorno, ya que su uso en este contexto es novedosa y hemos desarrollado una nueva versión que tiene en cuenta la periodicidad del sustrato. También se discutirá el uso de técnicas más familiares, tales como el método de los elementos finitos. Finalmente, se discutirá la técnica de la transformación conforme de Schwarz-Christoffel, que permite estudiar de manera analítica [66] algunos casos relevantes para esta Tesis, y que nos permitirá comprobar la bondad de nuestras aproximaciones numéricas dichos casos.

3.2. El método de los elementos de contorno

El método de los elementos de contorno (MEC), es un método de resolución de ecuaciones diferenciales parciales de tipo elíptica [20, 104]. Aún pudiéndose hacer una introducción al mismo muy general y que abarcara varios tipos de ecuaciones, nos limitaremos a hacer una descripción usando la ecuación de Laplace, que es la que nos interesa resolver en esta tesis, y en dos dimensiones, pues los sistemas a tratar en esta tesis poseen simetría traslacional a lo largo de una de las direcciones del espacio. En la tesis se usa este método en su forma usual [20], pero también se hace una modificación que se adapta a los sistemas periódicos que estudiamos y simplifica el coste computacional del problema, pues nos permite restringir las condiciones de contorno al sustrato, y, si fuera necesario, a una interfase. Como, además, las condiciones que consideraremos son de anclaje fuerte, las condiciones son de

Dirichlet, por lo que, en conjunto, la simplificación del problema es grande.

3.2.1. Método general

Comenzaremos con la descripción general del método. Tomemos un dominio, por sencillez, simplemente conexo R , aunque no es estrictamente necesario, cuya frontera, ∂R , es cerrada. Queremos resolver la ecuación de Laplace en R sujeta a determinadas condiciones de contorno impuestas sobre ∂R . Para esto, vamos a hacer uso de la segunda identidad de Green y de la función de Green del espacio libre. Como los sistemas a tratar tienen simetría de traslación en la dirección de uno de los ejes (se consideran infinitos en la dirección Z), tomamos por sencillez y sin pérdida de generalidad la función de Green en dos dimensiones. La segunda identidad de Green es:

$$\int_R d\mathbf{r} (v \nabla^2 u - u \nabla^2 v) = \int_{\partial R} d\mathbf{s}' \mathbf{n} \cdot (v \nabla u - u \nabla v) \quad (3.1)$$

Tomaremos la convención de que, si nada se indica, si la variable aparece primada indica que toma valores en la frontera ∂R , y en caso contrario toma valores en el interior del dominio R . Tomemos $v = -G$, siendo $G(\mathbf{r}, \mathbf{f}) = \frac{1}{2\pi} \ln |\mathbf{r} - \mathbf{f}|$ la función de Green en dos dimensiones y u la solución fundamental de la ecuación de Laplace. Se tiene que G cumple $\nabla^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{f}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{f})$, con \mathbf{r} el vector de posición, \mathbf{f} la posición de la fuente, que, de momento, suponemos que se encuentra estrictamente en el interior del dominio R . Teniendo en cuenta que $\nabla^2 u(\mathbf{r}) = 0$ y sustituyendo en el primer miembro de la segunda identidad de Green (3.1) tenemos:

$$\int_R d\mathbf{r} u(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{f}) = u(\mathbf{f}) \quad (3.2)$$

luego

$$u(\mathbf{f}) = \int_{\partial R} d\mathbf{s}' \mathbf{n} \cdot (v(\mathbf{r}', \mathbf{f}) \nabla_{\mathbf{r}'} u(\mathbf{r}') - u(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} v(\mathbf{r}', \mathbf{f})) \quad (3.3)$$

Un aspecto importante a tener en cuenta es el origen del primer miembro de esta ecuación integral. Éste procede de (3.2), en la que aparece una delta de Dirac. La delta es par [5, 10] por lo que cumple $\delta(x) = \delta(-x)$, que en este caso implica que los puntos \mathbf{r} y \mathbf{f} son intercambiables, es decir, que el punto en el que se calcula el efecto de la fuente y el punto en el que aquélla se sitúa pueden cambiar sus papeles. Además, como supusimos que la fuente se encontraba en el interior del dominio R , el punto en el que se calcula u y que puede intercambiar su papel con la fuente, también se encuentra en el

interior de R si queremos que (3.2) no sea nula. Con todo esto la ecuación anterior queda de la forma:

$$u(\mathbf{r}) = \int_{\partial R} d\mathbf{s}' \mathbf{n} \cdot (v(\mathbf{r}', \mathbf{f}) \nabla_{\mathbf{r}'} u(\mathbf{r}') - u(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} v(\mathbf{r}', \mathbf{f})) \quad (3.4)$$

Por lo tanto, la ecuación (3.4) es la solución a la ecuación de Laplace para u en cualquier punto que se encuentre estrictamente en el interior del dominio R , no en la frontera. Los valores de v y de $\mathbf{n} \cdot \nabla v$ son conocidos en cualquier punto (recordemos que v es solución de la ecuación de Laplace en el espacio libre [20, 27]), por lo que, en particular, son conocidos en la frontera ∂R . Por otra parte, tanto $u(\mathbf{r}')$, como $\mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} u(\mathbf{r}')$ sólo serán conocidos si se especifican sus valores en todos los puntos de la frontera. Pero esto no es posible *a priori*, porque para que el problema de valores de contorno tenga sentido, sólo se puede especificar en unos puntos el valor de u y en los restantes, el de $\mathbf{n} \cdot \nabla u$. Por lo tanto tenemos que la solución en el interior de R queda en términos de variables cuyos valores no conocemos. Sin embargo formalmente tenemos la solución en el interior de R en función de valores de la frontera, unos conocidos y otros por conocer, lo que significa que si podemos encontrar todos los valores en la frontera, automáticamente los conocemos en todo el dominio R . Éste es el propósito del método de los elementos de contorno. Para conseguirlo, necesitamos pues, tener una ecuación en la que todas las incógnitas correspondan a valores que tome la función en la frontera. Para ello se modificará la Ec. (3.4) cuando \mathbf{r} esté en ∂R . Para ello, realizamos la siguiente construcción. Tomemos un segmento AB , tan pequeño como se quiera (de hecho, infinitesimalmente pequeño), que pertenezca al contorno y contenga un punto \mathbf{r}'_T . El contorno no tiene que ser necesariamente suave, es decir, \mathbf{r}'_T puede ser un vértice. Aceptemos que, en general, ∂R tenga un vértice T en \mathbf{r}'_T . Supongamos que deformamos AB de tal modo que, \mathbf{r}'_T , pase a ser, el centro de un arco de circunferencia $\partial\epsilon$ de radio ϵ , cuyos extremos, A^* y B^* (que coinciden con A y B , respectivamente) se conectarán de forma continua, pero no necesariamente suave, con el resto del contorno. Con esto tenemos el nuevo dominio $R^* = R + C$, siendo C el sector circular añadido, con un nuevo contorno $\partial R^* = \partial R - AB + \partial\epsilon$. Lo hacemos de forma que el punto \mathbf{r}'_T pertenezca al interior de R^* y no a su contorno ∂R^* (ni quede fuera del nuevo dominio R^*). En el punto A^* la tangente al arco de circunferencia forma con la horizontal un ángulo θ_1^* y en el punto B^* la tangente al arco de circunferencia forma con la horizontal un ángulo θ_2^* . De esta forma se tiene que:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \theta_i^* = \theta_i, \quad i = 1, 2 \quad (3.5)$$

siendo θ_1 el ángulo que forma la tangente al contorno ∂R con la horizontal en A y θ_2 el ángulo que forma la tangente al contorno ∂R con la horizontal en B . Con estas definiciones se tiene entonces que $\alpha = \theta_2 - \theta_1$ es el ángulo de apertura en el vértice T cuando $A \rightarrow B$ y $\epsilon \rightarrow 0$. Obviamente, si en T el contorno fuera suave entonces se tendría que $\alpha = \pi$ cuando $A \rightarrow B$ y $\epsilon \rightarrow 0$. Tener en cuenta que ambos límites son independientes y han de cumplirse para que α esté definida.

Ahora usamos la segunda identidad de Green Ec. (3.1) en el dominio R^* , quedando:

$$\begin{aligned} u(\mathbf{r}'_T) = \int_{\partial R^*} d\mathbf{s}' \mathbf{n} \cdot (v(\mathbf{r}', \mathbf{f}) \nabla_{\mathbf{r}'} u(\mathbf{r}') - u(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} v(\mathbf{r}', \mathbf{f})) = \\ \int_{\partial R-AB} d\mathbf{s}' \mathbf{n} \cdot (v(\mathbf{r}', \mathbf{f}) \nabla_{\mathbf{r}'} u(\mathbf{r}') - u(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} v(\mathbf{r}', \mathbf{f})) + \\ \int_{\partial \epsilon} d\mathbf{s}' \mathbf{n} \cdot (v(\mathbf{r}', \mathbf{f}) \nabla_{\mathbf{r}'} u(\mathbf{r}') - u(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} v(\mathbf{r}', \mathbf{f})) \end{aligned} \quad (3.6)$$

donde se ha tenido en cuenta, para obtener el primer miembro, que $\nabla^2 u(\mathbf{r}) = 0$, $\nabla^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_T) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'_T)$ y $v = -G$.

Analicemos el segundo miembro. La primera integral, cuando $A \rightarrow B$ es

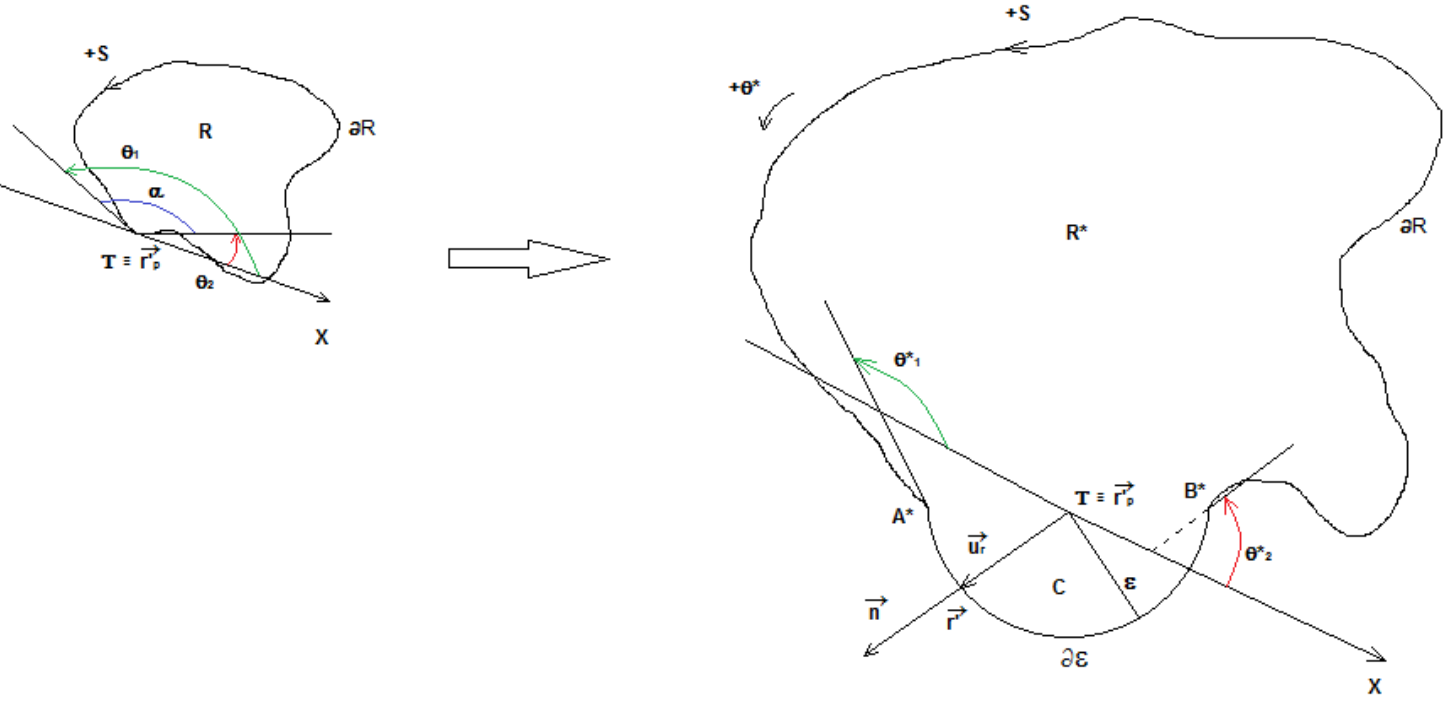
$$\int_{\partial R} d\mathbf{s}' \mathbf{n} \cdot (v(\mathbf{r}', \mathbf{f}) \nabla_{\mathbf{r}'} u(\mathbf{r}') - u(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} v(\mathbf{r}', \mathbf{f})) \quad (3.7)$$

independientemente de ϵ . La segunda integral es más complicada. Ésta puede expresarse de la forma:

$$\begin{aligned} \int_{\partial \epsilon} d\mathbf{s}' \mathbf{n} \cdot (v(\mathbf{r}', \mathbf{f}) \nabla_{\mathbf{r}'} u(\mathbf{r}') - u(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} v(\mathbf{r}', \mathbf{f})) = \\ \int_{\partial \epsilon} d\mathbf{s}' v(\mathbf{r}', \mathbf{f}) \mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} u(\mathbf{r}') - \int_{\partial \epsilon} d\mathbf{s}' u(\mathbf{r}') \mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} v(\mathbf{r}', \mathbf{f}) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Hay que tener en cuenta que $v(\mathbf{r}, \mathbf{f}) = -\frac{1}{2\pi} \ln |\mathbf{r} - \mathbf{f}| = -\frac{1}{2\pi} \ln r$ siendo $r = |\mathbf{r} - \mathbf{f}|$ y que $\mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} v(\mathbf{r}', \mathbf{f}) = -\frac{1}{2\pi} \frac{\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}_r}{r}$, siendo \mathbf{u}_r el vector unitario correspondiente a la coordenada polar r . Como el ángulo que forman \mathbf{n} y \mathbf{u}_r es nulo (véase Fig. 3.1), se tiene que $\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}_r = 1$. Luego $\mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} v(\mathbf{r}', \mathbf{f}) = -\frac{1}{2\pi r}$. Por lo tanto (3.8) queda de la forma:

$$\begin{aligned} \int_{\partial \epsilon} d\mathbf{s}' \mathbf{n} \cdot (v(\mathbf{r}', \mathbf{f}) \nabla_{\mathbf{r}'} u(\mathbf{r}') - u(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} v(\mathbf{r}', \mathbf{f})) = \\ \int_{\partial \epsilon} d\mathbf{s}' \left(-\frac{1}{2\pi} \ln |\mathbf{r} - \mathbf{f}| \right) \mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} u(\mathbf{r}') - \\ \int_{\partial \epsilon} d\mathbf{s}' u(\mathbf{r}') \left(-\frac{1}{2\pi r} \right) = S_1 + S_2 \end{aligned} \quad (3.9)$$

Figura 3.1: Dominio inicial R y dominio modificado R^* .

A lo largo de $\partial\epsilon$, la coordenada radial es $r = \epsilon$, luego $|ds'| = \epsilon d\theta$, por lo que:

$$S_1 = \int_{\theta_1^*}^{\theta_2^*} d\theta \left(-\frac{1}{2\pi} \epsilon \ln \epsilon \right) \mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} u(\mathbf{r}') =$$

$$-\frac{1}{2\pi} \epsilon \ln \epsilon (\mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} u(\mathbf{r}'))_O (\theta_2^* - \theta_1^*) \quad (3.10)$$

donde se ha aplicado el teorema del valor medio [20] en su forma integral, cumpliendo el punto O : $O \in \partial\epsilon$ y $O \in [\theta_1^*, \theta_2^*]$. Cuando $A \rightarrow B$ y $\epsilon \rightarrow 0$, el punto $O \rightarrow T$ y hemos vuelto al contorno inicial ∂R al que T pertenece. El valor de $\mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} u(\mathbf{r}')$ en T está acotado. Incluso en el caso de que T sea un vértice, donde u será continua pero no necesariamente derivable, esta condición sería aplicable al estar acotadas sus derivadas a la izquierda y a la

derecha a lo largo de la línea del contorno ∂R . Teniendo esto en cuenta se tiene que:

$$\lim_{A \rightarrow B} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} S_1 = \left(-\frac{1}{2\pi} (\mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} u(\mathbf{r}'))_T (\theta_2 - \theta_1) \right) \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \epsilon \ln \epsilon = 0 \quad (3.11)$$

Luego $\lim_{A \rightarrow B} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} S_1 = 0$ y no contribuye al resultado. Para evaluar S_2 , tenemos que

$$S_2 = \int_{\partial \epsilon} d\mathbf{s}' u(\mathbf{r}') \left(\frac{1}{2\pi r} \right) = \int_{\theta_1^*}^{\theta_2^*} d\theta \epsilon u(\mathbf{r}') \left(\frac{1}{2\pi \epsilon} \right) = \frac{\theta_2^* - \theta_1^*}{2\pi} u(\mathbf{r}')_O \quad (3.12)$$

donde se ha vuelto a aplicar el teorema del valor medio [katsikadelis] en su forma integral (de nuevo $O \in \partial \epsilon$ y $O \in [\theta_1^*, \theta_2^*]$). Cuando $A \rightarrow B$ y $\epsilon \rightarrow 0$, el punto $O \rightarrow T$ y hemos vuelto, una vez más, al contorno inicial ∂R al que T pertenece. Tener en cuenta que u es continua en T . Luego

$$\lim_{A \rightarrow B} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} S_2 = \frac{\theta_2 - \theta_1}{2\pi} u(\mathbf{r}')_T = \frac{\alpha}{2\pi} u(\mathbf{r}')_T \quad (3.13)$$

Por lo tanto, sustituyendo (3.7), (3.11) y (3.13) en (3.6) se tiene:

$$u(\mathbf{r}'_T) = \int_{\partial R} d\mathbf{s}' \mathbf{n} \cdot (v(\mathbf{r}', \mathbf{f}) \nabla_{\mathbf{r}'} u(\mathbf{r}') - u(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} v(\mathbf{r}', \mathbf{f})) + \frac{\alpha}{2\pi} u(\mathbf{r}')_T \quad (3.14)$$

y reordenando queda:

$$\left(1 - \frac{\alpha}{2\pi} \right) u(\mathbf{r}'_T) = \int_{\partial R} d\mathbf{s}' \mathbf{n} \cdot (v(\mathbf{r}', \mathbf{f}) \nabla_{\mathbf{r}'} u(\mathbf{r}') - u(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} v(\mathbf{r}', \mathbf{f})) \quad (3.15)$$

En el caso particular en el que el contorno sea suave en T , por lo que éste no sería un vértice, recordemos que $\alpha = \pi$, quedando la Ec. (3.15) de la forma:

$$\frac{1}{2} u(\mathbf{r}'_T) = \int_{\partial R} d\mathbf{s}' \mathbf{n} \cdot (v(\mathbf{r}', \mathbf{f}) \nabla_{\mathbf{r}'} u(\mathbf{r}') - u(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} v(\mathbf{r}', \mathbf{f})) \quad (3.16)$$

La ecuación (3.15) es la que buscábamos para poder obtener los valores de u y de sus derivadas normales en el contorno ∂R . Una vez resuelta se puede usar la Ec. (3.4) para obtener los valores de u en el interior de R , y sus derivadas se obtienen derivando la expresión (3.15) [20] (se supone todo expresado en cartesianas por razones de sencillez):

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \int_{\partial R} d\mathbf{s} \mathbf{n} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial x} \nabla u - u \frac{\partial}{\partial x} (\nabla v) \right) \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \int_{\partial R} ds \mathbf{n} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial y} \nabla u - u \frac{\partial}{\partial y} (\nabla v) \right) \quad (3.18)$$

Como en cada punto de la frontera sólo puede ser especificado el valor de u o los de sus derivadas normales, lo que buscamos resolviendo (3.15) son los valores no especificados de u y de sus derivadas. Dependiendo del tipo de condiciones de contorno, podemos tener un problema de Dirichlet en el que se conocen los valores de u , pero no de sus derivadas, en ∂R ; un problema de Neumann si lo que se conoce son los valores de las derivadas en cada punto del contorno, pero no los valores de u ; o un problema mixto en el que en unas partes (un número finito de partes) de la frontera se especifican los valores u y en otras los de las derivadas. El problema incluso puede complicarse un poco más si es necesario usar condiciones de contorno periódicas, en el cual no se conocen los valores ni de u , ni de sus derivadas, en ciertas secciones de ∂R , pero se imponen las condiciones que obligan a ser iguales los valores de u y sus derivadas normales en puntos de distintas secciones de ∂R .

3.2.2. Discretización: elementos constantes

La ecuación (3.15) es una ecuación integral, que, en la práctica, no se puede resolver de forma analítica [20, 104]. El método de elementos de contorno propone una forma de resolverla numéricamente. Lo que se hace, y de ahí el nombre, es dividir el contorno en un número finito de elementos. De esta manera la frontera, que en el caso de un dominio de dimensión dos será una línea, se aproxima por un conjunto de segmentos no necesariamente rectos. En cada elemento se definen dos tipos de puntos: el nodo y los puntos extremos. Los últimos son aquéllos que delimitan al elemento de contorno (los vértices, si se trata de una frontera de dimensión superior o igual a dos). El nodo es un punto en el que toma un valor una variable, sea conocida o no. Se pueden elegir distintos tipos de elementos:

- Elementos constantes, en los que los nodos se sitúan en el punto medio de un segmento recto y los valores de u y de sus derivadas, conocidos o no, son constantes e iguales a los que toman en los nodos.
- Elementos lineales, que poseen dos nodos y que coinciden con los puntos extremos del elemento, que también será un segmento recto, variando linealmente los valores de u y de sus derivadas entre los de los nodos.
- Elementos cuadráticos que no son rectos, sino arcos de parábola, en los que hay tres nodos, dos de ellos coincidentes con los extremos del elemento y el tercero generalmente en el punto medio.

Por sencillez, en esta Tesis consideraremos la aproximación de elementos constantes. Tomemos un dominio R de dos dimensión dos, cuya frontera ∂R será entonces de dimensión uno, que se divide en N elementos constantes. Estos se numeran en el sentido contrario al de las agujas del reloj. Al discretizar el contorno, también es necesario discretizar la ecuación (3.16) para obtener las variables (u o sus derivadas normales) desconocidas:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}u_i(\mathbf{r}'_i) = & \sum_{j=1}^N \int_{\partial R_j} d\mathbf{s}'_j \mathbf{n} \cdot v(\mathbf{r}'_i, \mathbf{f}_j) \nabla_{\mathbf{r}'_j} u_j(\mathbf{r}'_j) - \\ & \sum_{j=1}^N \int_{\partial R_j} d\mathbf{s}'_j \mathbf{n} \cdot u_j(\mathbf{r}'_j) \nabla_{\mathbf{r}'_j} v(\mathbf{r}'_i, \mathbf{f}_j) \end{aligned} \quad (3.19)$$

donde ∂R_j es el elemento constante j sobre el que se realiza la integración, que pertenece al contorno discretizado y en el que está el nodo j , cuya posición es \mathbf{f}'_j . $u_j(\mathbf{r}'_j)$ es el valor de u en el nodo j , cuya posición es \mathbf{r}'_j . cuya posición es \mathbf{r}'_i . Finalmente $v(\mathbf{r}'_i, \mathbf{f}_j) = -G(\mathbf{r}'_i, \mathbf{f}_j)$, es la solución fundamental cuya fuente está en el nodo del elemento j situado en \mathbf{f}_j , y cuya influencia se ejerce en el nodo del elemento i situado en \mathbf{r}'_i . Las derivadas se calculan en el nodo del elemento j .

Como u y sus derivadas son constantes en cada elemento, se pueden extraer de las integrales quedando:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}u_i(\mathbf{r}'_i) = & \sum_{j=1}^N \left(\int_{\partial R_j} d\mathbf{s}'_j v(\mathbf{r}'_i, \mathbf{f}_j) \right) \mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'_j} u_j(\mathbf{r}'_j) - \\ & \sum_{j=1}^N \left(\int_{\partial R_j} d\mathbf{s}'_j \mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'_j} v(\mathbf{r}'_i, \mathbf{f}_j) \right) u_j(\mathbf{r}'_j) \end{aligned} \quad (3.20)$$

Tener en cuenta que ni v , ni sus derivadas se pueden extraer de las integrales puesto que están definidas en el espacio libre, por lo que al calcular sus valores en los puntos de un elemento, no se consideran constantes e iguales a los valores que toman en el nodo de dicho elemento. Las integrales se calculan en el elemento j para obtener el valor de u_i en el elemento i , por lo que \mathbf{f}_j varía a lo largo del elemento j , mientras que \mathbf{r}'_i permanece constante y los valores de aquéllas son los llamados coeficientes de influencia que expresan las contribuciones de $u_j(\mathbf{r}'_j)$ y de las derivadas normales $q_j(\mathbf{r}'_j) = \mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'_j} u_j(\mathbf{r}'_j)$ para obtener $u_i(\mathbf{r}'_i)$. Denotando los coeficientes de la siguiente manera:

$$\hat{H}_{ij} = \int_{\partial R_j} d\mathbf{s}'_j \mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'_j} v(\mathbf{r}'_i, \mathbf{f}_j) \quad (3.21)$$

y

$$G_{ij} = \int_{\partial R_j} d\mathbf{s}'_j v(\mathbf{r}'_i, \mathbf{f}_j) \quad (3.22)$$

la Ec. (3.20) queda como:

$$\frac{1}{2}u_i(\mathbf{r}'_i) - \sum_{j=1}^N G_{ij}q_j(\mathbf{r}'_j) + \sum_{j=1}^N \hat{H}_{ij}u_j(\mathbf{r}'_j) = 0 \quad (3.23)$$

que omitiendo la dependencia respecto de los vectores de posición queda:

$$\frac{1}{2}u_i - \sum_{j=1}^N G_{ij}q_j + \sum_{j=1}^N \hat{H}_{ij}u_j = 0 \quad (3.24)$$

Usando la delta de Kronecker [6] podemos simplificar más la ecuación de modo que se reúnan todos los términos en los que u aparezca, de manera que quede incluido el término u_i buscado cuando se esté calculando sobre el elemento $j = i$. Hay que tener en cuenta que, aunque formalmente lo que buscamos es u_i , obviamente ésta no es la única incógnita. Por lo tanto definimos:

$$H_{ij} = \hat{H}_{ij} - \frac{1}{2}\delta_{ij} \quad (3.25)$$

Con esto (3.24) queda:

$$-\sum_{j=1}^N G_{ij}q_j + \sum_{j=1}^N H_{ij}u_j = 0 \quad (3.26)$$

Consideremos condiciones de contorno de tipo mixto. Imaginemos que el contorno está dividido en dos partes $\partial R_1 \cup \partial R_2$. En ∂R_1 las condiciones de contorno son de Dirichlet desde el elemento 1 hasta el elemento N_1 y en ∂R_2 de Neumann desde el elemento N_1+1 hasta el elemento N_1+N_2 , por ejemplo. En este caso hay muchos términos conocidos en (3.26) y podemos separarlos de los términos con incógnitas propiamente dichas de tal forma que:

$$-\sum_{j=1}^{N_1} G_{ij}q_j + \sum_{j=N_1+1}^{N_1+N_2} H_{ij}u_j = b_i \quad (3.27)$$

donde b_i reúne todos los términos conocidos:

$$b_i = \sum_{j=N_1+1}^{N_1+N_2} G_{ij}q_j - \sum_{j=1}^{N_1} H_{ij}u_j \quad (3.28)$$

Las Ecs. (3.27) y (3.28) corresponden a un sistema de ecuaciones lineales, para los que existen múltiples métodos de resolución computacional. Hay que aclarar que estas dos ecuaciones son un ejemplo que, aunque bastante general, no abarca todos los posibles casos que pueden darse. Por ejemplo pueden considerarse condiciones periódicas o de Robin, dando lugar a ecuaciones distintas a la (3.27) y definiciones de b_i distintas a la (3.28). Pero la idea subyacente es la misma: reducir la ecuación integral Ec. (3.16) a un sistema de ecuaciones lineales que al resolverlo nos permita conocer todos los valores de u y de sus derivadas en el contorno discretizado. Para ello, se aplican las condiciones de contorno adecuadas a la Ec. (3.26), que sí es general, reordenando sus términos para identificar la matriz de coeficientes y los términos independientes del sistema de ecuaciones lineales.

3.2.3. Método de los elementos de contorno para dominios semiinfinitos periódicos

Una vez establecido el método, vamos a introducir una modificación del método de elementos de contorno que simplifica en gran medida los cálculos necesarios para resolver la ecuación de Laplace en un dominio semiinfinito que tiene periodicidad en una dirección. Como en la Tesis queremos estudiar cristales líquidos en contacto con sustratos microestructurados que tienen una estructura periódica y donde se supone que el sistema posee simetría traslacional a lo largo de una de las direcciones, por lo que podemos tratarlo como un sistema bidimensional, esta versión del método de elementos de contorno será especialmente adecuada para tratar estos sistemas. La modificación parte de usar una función de Green para el espacio libre que tenga en cuenta dicha estructura periódica. Además, supondremos que lejos del sustrato el campo nemático y, por lo tanto, el de orientaciones, es uniforme, es decir, $u = cte$. La idea, entonces, es encontrar la expresión del tipo (3.16) que resulta con estas nuevas condiciones y así reducir el número de condiciones de contorno necesarias para resolver el problema. En concreto, evitar el uso de condiciones de contorno periódicas de una forma explícita y también poder obviar toda condición que no sea impuesta sobre el sustrato (y en ocasiones, también sobre una posible interfase).

Para simplificar la notación y los cálculos, y como tratamos al sistema como si tuviera dos dimensiones, usaremos directamente coordenadas cartesianas. Además, recordemos que el dominio R tiene ahora una pared estructurada de forma periódica a lo largo del eje X . El periodo espacial lo denotaremos por L . Partamos entonces de la solución fundamental v en el

espacio libre, que recordemos que era:

$$v(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = -\frac{1}{2\pi} \ln |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0| \quad (3.29)$$

Nótese que v satisface la ecuación de Laplace excepto en $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$. Dado que el sistema es bidimensional, podemos tratar los puntos del plano como números complejos, de manera que:

$$v = \Re \left(-\frac{1}{2\pi} \ln(z - z_0) \right) \quad (3.30)$$

donde $z = x + iy$ y $z_0 = x_0 + ix_0$, siendo $\mathbf{r} = (x, y)$ y $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0)$, y $\Re(z)$ representa la parte real de z . La composición de v con una transformación conforme $\zeta = g(z)$ da lugar a una nueva función que es también armónica, esto es, satisface a la ecuación de Laplace [14]. Nuestra intención es encontrar una transformación que tenga en cuenta el carácter periódico del sustrato. Para ello, usamos la siguiente transformación conforme:

$$\zeta = \text{sen} \frac{qz}{2} \quad (3.31)$$

donde el número de ondas $q = \frac{2\pi}{L}$, $z = x + iy$ y $\zeta = u + iv$. El módulo ζ se obtiene como:

$$\zeta \zeta^* = u^2 + v^2 = \text{sen} \frac{qz}{2} \text{sen} \frac{qz^*}{2} \quad (3.32)$$

y aplicando la identidad trigonométrica $\text{sen } a \text{ sen } b = \frac{\cos(a-b) - \cos(a+b)}{2}$, tenemos:

$$\text{sen} \frac{qz}{2} \text{sen} \frac{qz^*}{2} = \frac{1}{2} = \frac{1}{2} (\cos i q y - \cos q x) \quad (3.33)$$

Finalmente, aplicando la identidad $\cos(a+ib) = \cos(a) \cosh(b) - i \text{sen}(a) \sinh(b)$, la Ec. (3.32) queda de la siguiente manera

$$\zeta \zeta^* = u^2 + v^2 = \frac{1}{2} (\cosh q y - \cos q x) \quad (3.34)$$

Por tanto, la composición de v con $\zeta = \sqrt{2} \text{sen}[q(z - z_0)/2]$ da como resultado

$$v(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \ln (\cosh q(y - y_0) - \cos q(x - x_0)) \quad (3.35)$$

Como podemos ver, esta función es armónica salvo en los puntos donde el argumento del logaritmo se anula. Ello sólo ocurre cuando $x = x_0 + mL$,

con $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, e $y = y_0$. Y, de nuevo, recordemos que se trata de la solución fundamental que cumple $v = -G$ [27]. Usaremos a partir de ahora G , para de este modo evitar arrastrar el signo menos. La función G obtenida es solución de la ecuación de Green en el espacio libre con condiciones periódicas en el eje X

$$\nabla^2 G(x, y; x_0, y_0) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(y - y_0) \delta(x - x_0 - nL) \quad (3.36)$$

$$G(x, y; x_0, y_0) = G(x + nL, y; x_0, y_0) \quad (3.37)$$

$$\mathbf{n} \cdot \nabla G(x, y; x_0, y_0) = -\mathbf{n} \cdot \nabla G(x + nL, y; x_0, y_0) \quad (3.38)$$

Recordemos que el problema original es la resolución de la ecuación de Laplace en un dominio semiinfinito con ciertas condiciones de contorno. Dado que busquemos soluciones periódicas, restringiremos el estudio a una banda semiinfinita de anchura L a lo largo del eje X (véase Fig. 3.2). Se considerarán condiciones de contorno periódicas en las fronteras laterales. Finalmente, tomaremos que u es constante cuando $y \rightarrow \infty$. Por tanto, el problema a resolver es el siguiente:

$$\nabla^2 u(x, y) = 0 \quad (3.39)$$

$$u(x, y) = u(x + nL, y) \quad (3.40)$$

$$\mathbf{n} \cdot \nabla u(x, y) = -\mathbf{n} \cdot \nabla u(x + nL, y) \quad (3.41)$$

$$u(x, y \rightarrow \infty) = u_\infty = cte \quad (3.42)$$

Con todo esto ya podemos plantear el problema de encontrar u , hallando una expresión general del tipo (3.16). Al igual que entonces, usamos la segunda identidad de Green y el teorema de la divergencia:

$$\begin{aligned} \int_R ds (u(x, y) \nabla^2 G(x, y; x_0, y_0) - G(x, y; x_0, y_0) \nabla^2 u(x, y)) = \\ \int_{\partial R} d\mathbf{s} \mathbf{n} \cdot (u(x, y) \nabla G(x, y; x_0, y_0) - G(x, y; x_0, y_0) \nabla u(x, y)) \end{aligned} \quad (3.43)$$

Tomemos $(x_0, y_0) \in R$. Por tanto, Sustituyendo las Ecs. (3.36) y (3.39) en la Ec. (3.43), se tiene que el primer miembro de (3.43) queda:

$$\begin{aligned} \int_R ds u(x, y) \nabla^2 G(x, y; x_0, y_0) = \\ \int_R ds u(x, y) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(y - y_0) \delta(x - x_0 - nL) = \\ \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_R ds u(x, y) \delta(y - y_0) \delta(x - x_0 - nL) = u(x_0, y_0) \end{aligned} \quad (3.44)$$

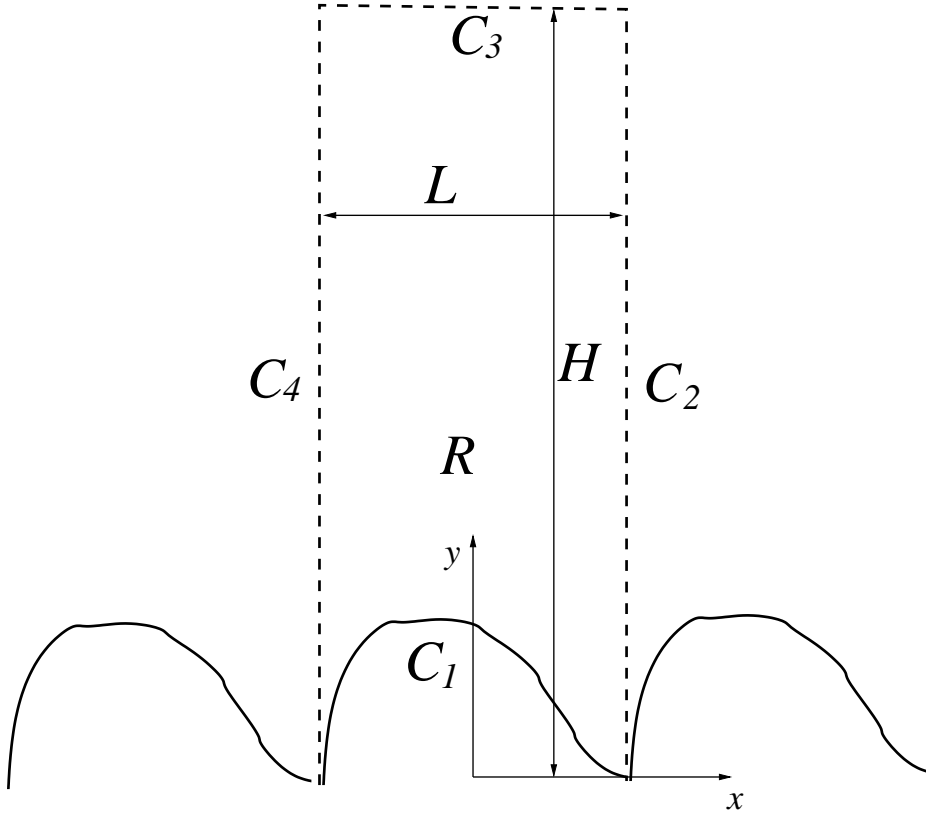


Figura 3.2: Esquema de la región R donde se resuelve la ecuación de Laplace periódica con periodo L a lo largo del eje X . La altura H del dominio se hace tender a infinito.

Por otra parte, de la Fig. 3.2 vemos que $\partial R = C_1 \cup C_2 \cup C_3 \cup C_4$. Aplicando las condiciones de contorno periódicas Ecs. (3.37) y (3.40) se deduce que:

$$\begin{aligned} & \int_{C_2} d\mathbf{s} \mathbf{n} \cdot (u(x, y) \nabla G(x, y; x_0, y_0) - G(x, y; x_0, y_0) \nabla u(x, y)) \\ & + \int_{C_4} d\mathbf{s} \mathbf{n} \cdot (u(x, y) \nabla G(x, y; x_0, y_0) - G(x, y; x_0, y_0) \nabla u(x, y)) = 0 \end{aligned} \quad (3.45)$$

Es decir, que la integral de línea en Ec. (3.43) se reduce a los contornos C_1 y C_3 . Como lo que queremos es una expresión que se reduzca a tener que usar, únicamente, condiciones de contorno en el sustrato C_1 , analizaremos el

comportamiento de la integral a lo largo de C_3 . Usando la Ec. (3.42):

$$\int_{C_3} d\mathbf{s} \mathbf{n} \cdot (u(x, y) \nabla G(x, y; x_0, y_0) - G(x, y; x_0, y_0) \nabla u(x, y)) = \int_{C_3} d\mathbf{s} u(x, y) \mathbf{n} \cdot \nabla G(x, y; x_0, y_0) \quad (3.46)$$

donde la derivada normal de G es:

$$\mathbf{n} \cdot \nabla G(x, y; x_0, y_0) = \frac{q}{4\pi} \left(\frac{n_x \sin q(x - x_0)}{\cosh q(y - y_0) - \cos q(x - x_0)} + \frac{n_y \sinh q(y - y_0)}{\cosh q(y - y_0) - \cos q(x - x_0)} \right) \quad (3.47)$$

Como C_3 está muy lejos de C_1 :

$$\mathbf{n} \cdot \nabla G(x, y; x_0, y_0 \gg L) = \frac{qn_y}{4\pi} \quad (3.48)$$

Por otra parte, si $H \gg L$, es decir, están muy lejos del C_1 , se tiene por la Ec. (3.42) que $u = u_\infty = cte$. Sustituyendo Ecs. (3.42) y (3.48) en (3.46) tenemos:

$$\int_{C_3} d\mathbf{s} u_\infty \frac{qn_y}{4\pi} = \frac{qu_\infty}{4\pi} L = \frac{u_\infty}{2} \quad (3.49)$$

donde se ha usado la definición de q . Luego la Ec. (3.43) queda de la manera:

$$u(x_0, y_0) = \frac{u_\infty}{2} + \int_{\partial C_1} d\mathbf{s} \mathbf{n} \cdot (u(x, y) \nabla G(x, y; x_0, y_0) - G(x, y; x_0, y_0) \nabla u(x, y)) \quad (3.50)$$

El valor de u_∞ es aún desconocido. Para obtenerlo, usaremos la Ec. (3.50) con $y_0 \gg L$:

$$u_\infty = \frac{u_\infty}{2} + \int_{C_1} d\mathbf{s} \mathbf{n} \cdot (u(x, y) \nabla G(x, y; x_0, y_0 \gg L) - G(x, y; x_0, y_0 \gg L) \nabla u(x, y)) \quad (3.51)$$

Estudiemos las integrales del término de la derecha. Para ello, necesitamos conocer G cuando $y_0 \gg L$. Como sabemos $v = -G$, tomamos la Ec. (3.35) y obtenemos que, para $y_0 \gg L$ e $y \ll y_0$:

$$G(x, y; x_0, y_0) = \frac{1}{4\pi} \ln \frac{e^{q(y_0 - y)}}{2} + \mathcal{O}(e^{-q|y - y_0|}) \approx \frac{1}{4\pi} q(y_0 - y) - \frac{\ln 2}{4\pi} \quad (3.52)$$

Sustituyendo (3.52) en (3.51), obtenemos para el segundo término de la integral en (3.51):

$$\begin{aligned}
& - \int_{C_1} d\mathbf{s} G(x, y; x_0, y_0) \mathbf{n} \cdot \nabla u(x, y) \approx \\
& - \frac{q(y_0 - \ln 2)}{4\pi} \int_{C_1} d\mathbf{s} \mathbf{n} \cdot \nabla u(x, y) + \\
& \frac{q}{4\pi} \int_{C_1} d\mathbf{s} y (\mathbf{n} \cdot \nabla u(x, y))
\end{aligned} \tag{3.53}$$

Analicemos la integral $\int_C d\mathbf{s} \mathbf{n} \cdot \nabla u(x, y)$. Para ello usamos el teorema de la divergencia:

$$\int_R d\mathbf{r} \nabla^2 u = \int_{\partial R} d\mathbf{s}' \mathbf{n} \cdot \nabla u = \int_{C_1} d\mathbf{s}' \mathbf{n} \cdot \nabla u = 0 \tag{3.54}$$

donde la segunda igualdad se obtiene teniendo en cuenta que las contribuciones de C_2 y C_4 a la integral de línea se cancelan por la periodicidad de u , y que $u \rightarrow u_\infty$ cuando $y \rightarrow \infty$. Por tanto, la primera integral del término de la derecha de la Ec. (3.53) es nula.

Ahora estudiemos el primer término de la integral en la Ec. (3.51). Tomando la Ec. (3.48) y teniendo en cuenta que $y < y_0$:

$$\begin{aligned}
& \int_{C_1} d\mathbf{s} u(x, y) (\mathbf{n} \cdot \nabla G(x, y; x_0, y_0)) \approx \\
& \int_{C_1} d\mathbf{s} u(x, y) \left(-\frac{qn_y}{4\pi}\right) = -\frac{q}{4\pi} \int_{C_1} d\mathbf{s} u(x, y) n_y
\end{aligned} \tag{3.55}$$

Sustituyendo este resultado junto la Ec. (3.53) en la Ec. (3.51), ésta queda de la siguiente manera:

$$\frac{u_\infty}{2} \approx \frac{q}{4\pi} \int_{C_1} d\mathbf{s} y (\mathbf{n} \cdot \nabla u(x, y)) - \frac{q}{4\pi} \int_{C_1} d\mathbf{s} u(x, y) n_y \tag{3.56}$$

Finalmente, sustituyendo la Ec. (3.56) en la Ec. (3.50), y teniendo en cuenta que $q = \frac{2\pi}{L}$, la Ec. (3.50) queda como:

$$\begin{aligned}
u(x, y) = & \frac{1}{2L} \int_{C_1} d\mathbf{s}' y' (\mathbf{n} \cdot \nabla' u(x', y')) - \frac{1}{2L} \int_{C_1} d\mathbf{s}' u(x', y') n_y + \\
& \int_{C_1} d\mathbf{s}' \mathbf{n} \cdot (u(x', y') \nabla' G(x', y'; x, y) - G(x', y'; x, y) \nabla' u(x', y'))
\end{aligned} \tag{3.57}$$

donde (x, y) se encuentra en el interior de R . Sin embargo, debido a la periodicidad de G a lo largo del eje X , $u(x, y)$ también será periódica. Tal y como

ocurría en el caso general descrito en el apartado previo, esta expresión define u si conocemos los valores de u y sus correspondientes derivadas normales en C_1 , lo que simplifica la solución del problema respecto al caso general. De nuevo y como pasaba con las Ecs. (3.15) y (3.16), tenemos una ecuación que sólo incluye puntos de contorno y en la que podemos conocer en cada punto bien u , bien su derivada normal, según las condiciones de contorno que se apliquen. Como necesitamos ambas para obtener u , debemos usar un procedimiento similar al usado en el caso general para obtener tanto u como su derivada normal en cada punto del sustrato, por lo que, para una frontera C_1 suave y para $(x, y) \in C_1$, se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{u(x, y)}{2} = & \frac{1}{2L} \int_{C_1} ds' y' (\mathbf{n} \cdot \nabla' u(x', y')) - \frac{1}{2L} \int_{C_1} ds' u(x', y') n_y + \\ & \int_{C_1} ds' \mathbf{n} \cdot (u(x', y') \nabla' G(x', y'; x, y) - G(x', y'; x, y) \nabla' u(x', y')) \end{aligned} \quad (3.58)$$

La discretización de (3.58) es similar a la llevada ya a cabo con su versión general, por lo que añadimos únicamente la discretización de las dos primeras integrales que aparecen:

$$\frac{1}{2L} \sum_{j=1}^N \int_{\partial P_j} ds y_j (\mathbf{n}_j \cdot \nabla u_j(x, y)) = \frac{1}{2L} \sum_{j=1}^N y_j q_j(x, y) L_j^{el} \quad (3.59)$$

donde $q_j(x, y) = (\mathbf{n}_j \cdot \nabla u_j(x, y))$, y_j es la coordenada y del nodo correspondiente al elemento j , y al tratarse de elementos constantes, tanto q_j , como y_j pueden salir de la integral. Por otra parte L_j^{el} es la longitud del elemento j . Por otro lado

$$-\frac{1}{2L} \sum_{j=1}^N \int_{\partial P_j} ds u_j(x, y) n_y^j = -\frac{1}{2L} \sum_{j=1}^N u_j(x, y) n_y^j L_j^{el} \quad (3.60)$$

donde n_y^j es la componente y del vector de orientación del elemento j , análogo al vector de superficie del contorno original que se discretiza. Por tanto, recuperamos la Ec. (3.24), donde los coeficientes G_{ij} y \hat{H}_{ij} toman la forma:

$$\hat{H}_{ij} = \int_{\partial P_j} ds'_j \mathbf{n} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'_j} v(\mathbf{r}'_i, \mathbf{f}_j) + \frac{n_y^j L_j}{2L} \quad (3.61)$$

y

$$G_{ij} = \int_{\partial P_j} ds'_j v(\mathbf{r}'_i, \mathbf{f}_j) + \frac{y_j L_j}{2L} \quad (3.62)$$

con v definido ahora con la Ec. (3.35). Dependiendo del tipo de problema que tengamos, tendremos como incógnitas a los valores de u , o a sus derivadas. Procediendo de la misma manera que en el caso general, se reúnen los términos conocidos en b_i , dejando en el otro término las incógnitas, con lo que nos quedará un sistema de ecuaciones lineales. Una vez resuelto tendremos los valores de u y de sus derivadas normales en el contorno discretizado. Finalmente, para obtener los valores del interior, usamos la versión discretizada de (3.57).

3.3. El método de los elementos finitos

El método de los elementos finitos es un método numérico de resolución de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales. La idea en la que se basa es que en muchas ocasiones se puede encontrar un funcional cuyos valores extremos corresponden a las soluciones de la ecuación diferencial buscada. En otros casos no existe dicho funcional, en cuyo caso se busca una solución aproximada a la forma débil asociada a la ecuación diferencial. En los casos que consideraremos, este funcional existe y corresponde al funcional de energía libre asociado [22].

Un funcional se puede entender como una función de funciones, es decir, como una generalización del concepto de función de varias variables [4]. Tomemos la función $g(\mathbf{u}) = g(u_1, \dots, u_D)$ y un índice i , que identifica a cada variable u , considerando que hay una variable u_i en cada punto de un dominio cualquiera Ω , de manera que el vector \mathbf{u} está determinado por los valores de las u_i en cada punto de dicho dominio. Ahora tomemos $D \rightarrow \infty$, con lo cual, formalmente, tendremos un cantidad infinita de variables u_i . Entonces la función g dependerá de todos los puntos del dominio a través de los valores de cada u_i . En dicho límite, en vez de tener el vector \mathbf{u} , lo que se tiene es una función $f(\mathbf{x})$, definida sobre una variable vectorial tal que $\mathbf{x} \in \Omega$. Así tenemos que g pasa a ser un funcional $F[f]$ que dependerá de las variables independientes $f(\mathbf{x}_1), f(\mathbf{x}_2), \dots$ para todos los puntos $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots \in \Omega$.

Introducimos ahora el concepto de derivada funcional. La definición de derivada funcional es una generalización de la de derivada de una función multidimensional:

$$\begin{aligned} \frac{\delta F}{\delta f(\mathbf{x})} &= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{F[f(\mathbf{y}) + h\delta(\mathbf{y} - \mathbf{x})] - F[f(\mathbf{y})]}{h} \\ &= \frac{d}{dh} (F[f(\mathbf{y}) + h\delta(\mathbf{y} - \mathbf{x})] - F[f(\mathbf{y})]) \end{aligned} \quad (3.63)$$

siendo $\delta(\mathbf{x})$ la delta de Dirac. Se tiene que, análogamente al caso de las funciones, la derivada funcional se anula en un mínimo, pero en vez de obtener

el punto en el que una función alcanza el valor extremo (mínimo, por ejemplo) lo que obtendremos será una ecuación diferencial. Por lo tanto, encontrar los mínimos del funcional, es equivalente a resolver la ecuación diferencial.

En el desarrollo teórico del método el funcional termina siendo aproximado por una función dependiente de unos coeficientes respecto de los que se realizaría una minimización. Y en la práctica, estos coeficientes se obtienen al resolver un sistema de ecuaciones.

En esta Tesis el funcional es la energía libre superficial, tanto el funcional de Landau-de Gennes, como el de Frank-Oseen. Para implementar el método de los elementos finitos se utiliza, aprovechando que en estos dos modelos las ecuaciones están asociadas a un funcional, el método de Ritz-Rayleigh, que consiste en realizar la minimización del funcional en un subespacio del espacio funcional de Banach [22] (normado y completo, de dimensión finita). Para ello, ésta se expresa mediante combinaciones lineales de un conjunto de funciones $\{N_i(\mathbf{x})\}$, llamadas funciones de forma nodales, que pertenecen al subespacio en el que se realizará la minimización. La función solución de la ecuación diferencial $U(\mathbf{x})$ no pertenece necesariamente a dicho subespacio, por lo que en principio este procedimiento nos dará una solución aproximada al problema. La solución $U(\mathbf{x})$ se expresa de la forma:

$$U(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^M c_i N_i(\mathbf{x}) \quad (3.64)$$

donde los coeficientes c_i toman valores arbitrarios. Como las funciones N_i están tomadas de antemano, el funcional se convierte en una función de los coeficientes c_i . Los valores de dichos coeficientes que minimizan a F determinan U y el problema variacional de minimización de un funcional se reduce a la minimización de una función. Pero es más, el problema de minimización de una función pasa a ser el problema de resolución de un sistema de ecuaciones, en el que las incógnitas son las c_i y cuyos valores, una vez hallados, permiten conocer U .

En la implementación del método de elementos finitos es necesario decomponer el dominio en porciones, creando un mallado e identificando cada porción del mismo con los elementos. Esto se hizo con el programa *BL2D*, que permite crear mallados adaptativos con uno inicial isótropo, en el que todos los elementos son aproximadamente iguales y mediante iteraciones ir adaptando sucesivamente los mallados para refinar el cálculo de la solución allí donde ésta varíe de forma más brusca. En cada elemento se identifican puntos llamados nodos, y a cada uno de estos nodos en los que el valor de U no venga dado por las condiciones de contorno, le es asignada una función de forma nodal. Supongamos que haya M de estos nodos. En cuanto

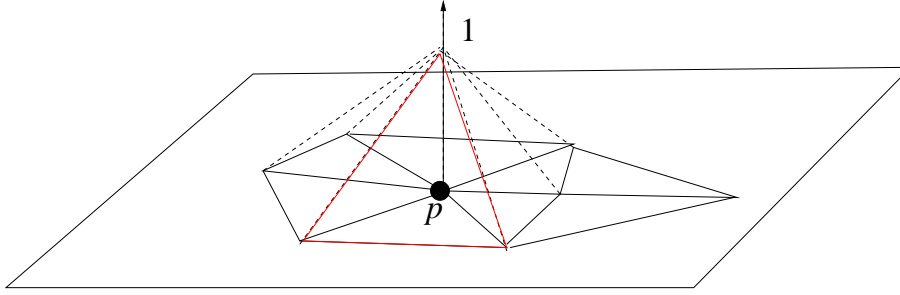


Figura 3.3: Funciones de forma nodales. En rojo una función de forma elemental

a las funciones de forma se les exige que sean linealmente independientes, continuas y para operadores diferenciales de segundo orden, al menos con derivada primera continua a trozos, de forma que el funcional pueda ser evaluado, aunque no pudiera serlo la ecuación explícitamente (la forma débil o funcional implica una derivada un orden inferior al de la ecuación o forma fuerte). Además se exige que N_i valga uno en el nodo i y cero para el resto de los nodos (véase Fig. 3.3). Así, el valor de la función $u_i = U(\mathbf{r}_i)$ es el valor de c_i en el nodo i .

Teniendo en cuenta todo lo anterior, estudiemos, en primer caso, el caso de la ecuación de Laplace, que como se ha comentado anteriormente, es la ecuación de Euler-Lagrange asociada a la minimización del funcional de Frank-Oseen en dos dimensiones cuando $K_1 = K_3$. El problema que más nos interesa es el que tiene condiciones de Dirichlet tanto homogéneas como inhomogéneas. En el caso de las inhomogéneas se puede reducir a las homogéneas buscando una solución de la forma:

$$U(\mathbf{r}) = u^0(\mathbf{r}) + u_h(\mathbf{r}) \quad (3.65)$$

siendo u^0 una función cualquiera que cumpla las condiciones de contorno inhomogéneas y u_h la que satisface condiciones de Dirichlet homogéneas. Como u verifica la ecuación de Laplace se tiene que:

$$\nabla^2 u_h(\mathbf{r}) = -\nabla^2 u^0(\mathbf{r}) \quad (3.66)$$

Como u^0 puede ser cualquiera se puede expresar de la forma:

$$u^0 = \sum_s u_s N_s(\mathbf{r}) \quad (3.67)$$

donde la suma sobre s se refiere a los nodos en la frontera, u_s es el valor de $u(\mathbf{r})$ en los nodos de la frontera, dado por las condiciones de contorno, y $N_s(\mathbf{r})$

son las funciones de forma nodales asociadas a dichos nodos. Proponemos que la solución de la parte homogénea sea:

$$u_h(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^M u_i N_i(\mathbf{r}) \quad (3.68)$$

Aplicando el método de Ritz-Rayleigh, se obtiene un sistema de ecuaciones lineales que verifican las u_i :

$$\sum_{j=1}^M \left(\int_{\Omega} d\mathbf{r} (\nabla N_i) (\nabla N_j) \right) u_j = - \sum_s u_s \int_{\Omega} d\mathbf{r} (\nabla N_i) (\nabla N_j) \quad (3.69)$$

donde se ha usado la fórmula de Green al integrar por partes y tenido en cuenta que $N_i = 0$ en la frontera para $i = 1, \dots, M$. Como $N_i \neq 0$ solamente en los elementos que contienen al nodo i , las integrales sobre Ω se pueden restringir a la región que resulta de la unión de esos elementos R_i^k , donde i indica el nodo y k el elemento que contiene al nodo i . Por lo tanto el sistema de ecuaciones (3.69) queda:

$$\sum_{j=1}^M \sum_k \left(\int_{R_i^k} d\mathbf{r} (\nabla N_i) (\nabla N_j) \right) u_j = - \sum_s u_s \sum_k \int_{R_i^k} d\mathbf{r} (\nabla N_i) (\nabla N_j) \quad (3.70)$$

Como en R_i^k las funciones de forma nodales N_i coinciden con las elementales n_i y, además, en R_i^k las únicas funciones de forma nodales N_j no nulas son las de los nodos que pertenezcan a R_i^k se tiene de nuevo que $N_j = n_j$, luego (3.70) queda de la forma:

$$\sum_{j \in R_i^k} \sum_k \left(\int_{R_i^k} d\mathbf{r} (\nabla n_i) (\nabla n_j) \right) u_j = - \sum_s u_s \sum_k \int_{R_i^k} d\mathbf{r} (\nabla n_i) (\nabla n_j) \quad (3.71)$$

y todo expresado mediante funciones de forma elementales. Los coeficientes son

$$a_{ij} = \sum_k \int_{R_i^k} d\mathbf{r} (\nabla n_i) (\nabla n_j) \quad (3.72)$$

y los términos independientes

$$b_i = - \sum_s u_s \sum_k \int_{R_i^k} d\mathbf{r} (\nabla N_i) (\nabla N_j) \quad (3.73)$$

quedando entonces el sistema de ecuaciones lineales:

$$a_{ij} u_i = b_i \quad (3.74)$$

En el caso del modelo de Landau-de Gennes, la ecuación diferencial que satisface el campo parámetro de orden es no lineal. Por tanto, en este caso la minimización del funcional requiere de técnicas numéricas, tales como el método de los gradientes conjugados, descrito en el Apéndice B. El procedimiento a seguir es análogo al del caso anterior, con la diferencia de que ahora los parámetros que hay que determinar son las componentes del tensor de orden en cada nodo del mallado. Debido al carácter simétrico y sin traza de \mathbf{Q} , en general sólo hay que encontrar 5 de sus 9 componentes cartesianas. Si, además, suponemos que el vector director está en el plano XY , entonces dos de las componentes independientes son nulas, por lo que el tensor vendrá determinado por 3 de sus componentes. Por tanto, buscamos soluciones de la forma:

$$\mathbf{Q}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^M \mathbf{Q}_i N_i(\mathbf{r}) \quad (3.75)$$

donde \mathbf{Q}_i son los tensores de orden asociados a cada nodo del mallado y N_i las funciones de forma, que tomaremos como funciones lineales a trozos. La sustitución de este campo en el funcional de Landau-de Gennes lo convertiría en una función de $3M$ variables independientes, cuyo mínimo proporcionaría el campo tensorial de orden de equilibrio.

3.4. La transformación de Schwarz-Christoffel

Finalmente, en algunos casos se puede obtener de manera analítica la energía libre de un nemático en contacto con un sustrato estructurado en el formalismo de Frank-Oseen usando una técnica de análisis complejo denominada transformación de Schwarz-Christoffel. La transformación o aplicación de Schwarz-Christoffel es una transformación definida en el campo complejo, de las denominadas conformes. Una transformación conforme $w = f(z)$ en un punto z' del plano complejo Z es aquella que conserva tanto la magnitud, como el sentido del ángulo de intersección entre dos curvas cualesquiera que se intersecan en z' . Si esto ocurre para todo punto de un dominio D , entonces la transformación es conforme en todo ese dominio. Si la transformación conserva la magnitud del ángulo, pero no necesariamente el sentido, se denomina isogonal. Existe un teorema, que enunciamos sin demostración, que dice que una función analítica definida en un dominio D será una aplicación conforme si su derivada es no nula en todo punto del dominio [14].

Por otro lado también es útil tener presente el concepto de transformación biunívoca (uno a uno). Si, dados dos puntos cualesquiera z_1 y z_2 de una región R del campo complejo, la ecuación $f(z_1) = f(z_2)$ implica que $z_1 = z_2$,

entonces la transformación de R por la función $w = f(z)$ es biunívoca. Si al aplicar dicha transformación a todos los puntos de R del plano complejo Z se obtiene otra región R' del plano complejo W , entonces f transforma biunívocamente R en R' . Al igual que antes, existe también en este caso un teorema, que enunciamos sin demostración, que dice que si f es una función analítica en un punto z' y tal que su derivada en dicho punto es no nula, entonces la transformación $w = f(z)$ en la vecindad de z' es biunívoca [14].

La aplicación de Schwarz-Christoffel $z = f(w)$ se define como aquella transformación que lleva el semiplano superior del plano complejo W al interior de un polígono en el plano complejo Z y que lleva el eje real del plano W a la frontera poligonal en el plano Z . En teoría es invertible, es decir, una vez conocida (lo cual suele ser la parte complicada) puede invertirse obteniéndose con ello $w = f(z)$. Esto en la práctica a menudo no es posible realizarlo de manera analítica. Vamos a hacer una presentación intuitiva de la misma, sin entrar en deducciones rigurosas. Para ello empecemos considerando la siguiente transformación:

$$z = (w - u_1)^{\frac{\alpha_1}{\pi}}, \quad 0 < \alpha_1 < 2\pi \quad (3.76)$$

que, en principio, no es conforme ni biunívoca precisamente en $w = u_1$, puesto que su derivada se anula o diverge en ese punto. Además consideramos que ese punto está en el eje real u del plano W y tenemos en cuenta que la Ec. (3.76) está definida por un corte de ramificación que comienza en u_1 y continúa por el semiplano inferior de W (luego tampoco es analítica en u_1). Bien pues tomemos argumentos en Ec. (3.76):

$$\arg z = \frac{\alpha_1}{\pi} \arg(w - u_1) \quad (3.77)$$

Si w está en el eje real y $w > u_1$ tenemos que $\arg(w - u_1) = 0$, por lo que según la Ec. (3.77) $\arg z = 0$. Si w está en el eje real u y $w < u_1$ tenemos que $\arg(w - u_1) = \pi$, por lo que según la Ec. (3.77) $\arg z = \pi$. Además si $w = u_1$ entonces $z = 0$. Con estos tres datos deducimos que un segmento recto en el eje u del plano W y que parte de u_1 hacia la derecha de éste será transformado por la Ec. (3.76) en un segmento recto situado en el semieje real positivo x del plano Z y que parte del origen de este plano. En cuanto al otro caso, tenemos que un segmento recto situado en el eje real u y que parta de u_1 hacia la izquierda de éste se transformará en un segmento recto que parta del origen del plano Z y formará un ángulo α_1 con la parte positiva del eje x del plano Z (véase la Fig. 3.4). O sea que la Ec. (3.76) transforma un segmento situado en el eje real u del plano W y que pasa por u_1 en un par de segmentos que forman un ángulo α_1 intersecándose en el origen del plano Z . Podemos

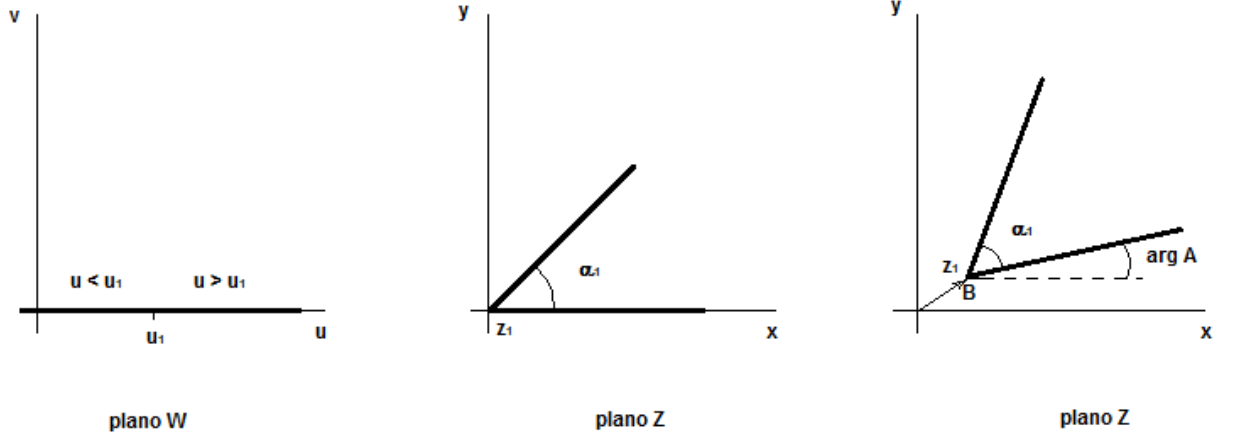


Figura 3.4: Distintas transformaciones entre el plano W y el plano Z .

hacer un poco más general la Ec. (3.76) añadiendo un par de constantes de tal forma que quede:

$$z = A(w - u_1)^{\frac{\alpha_1}{\pi}} + B, \quad 0 < \alpha < 2\pi \quad (3.78)$$

siendo A y B constantes complejas. Seguiremos teniendo el par de segmentos que forman un ángulo α_1 entre sí (véase la Fig. 3.4), pero tendremos algo más, porque que si $w = u_1$, entonces $z = B$, es decir, su efecto es desplazar el par de segmentos en bloque desde el origen una cantidad $|B|$ en la dirección dada por el ángulo $\arg B$. Y en cuanto a A su efecto será girar los segmentos en bloque un ángulo $\arg A$ y cambiar el tamaño en bloque en una cantidad $|A|$. O sea, que el efecto de B es una traslación en bloque y el de A un giro y una homotecia, ambos, también en bloque. Luego si tenemos varios segmentos rectos situados en el eje u del plano W , la transformación los llevará al plano

Z formando un polígono, de forma tal que los puntos del eje u tienen su imagen en los vértices del polígono en el plano Z e intersectarán formando una serie de ángulos interiores. Tras todo esto, se toma la derivada primera de la Ec. (3.78) respecto de w y se generaliza al caso de varios segmentos. Por todo esto se propone el teorema que da lugar a la aplicación buscada [14]:

Teorema: La expresión que transforma el eje real u del plano W en un polígono del plano Z cuyos vértices y ángulos internos son z_1, \dots, z_n y $\alpha_1, \dots, \alpha_n$, respectivamente es

$$\frac{dz}{dw} = A(w - u_1)^{\frac{\alpha_1}{\pi} - 1} \cdots (w - u_n)^{\frac{\alpha_n}{\pi} - 1} \quad (3.79)$$

o

$$z = A \int^w (\zeta - u_1)^{\frac{\alpha_1}{\pi} - 1} \cdots (\zeta - u_n)^{\frac{\alpha_n}{\pi} - 1} d\zeta + B \quad (3.80)$$

Se puede demostrar que la aplicación transforma el semiplano superior del plano W en el interior del polígono en el plano Z (véase la Fig. 3.5). Además, z_1, \dots, z_n (y $z_1 < z_2 < \dots < z_n$ recorriendo la frontera poligonal en el sentido contrario al de las agujas del reloj) son las imágenes de u_1, \dots, u_n (y $u_1 < u_2 < \dots < u_n$ en el sentido positivo del eje u) y debe haber una correspondencia biunívoca entre ambos conjuntos de puntos, que hay que suponer, para que exista una correspondencia entre el semiplano superior de W y el interior del polígono en Z . Si uno de los puntos del eje u está en el infinito, entonces el término que contiene a su imagen, sea ésta z_∞ , no aparece en las ecuaciones (3.79) ni (3.80). Los papeles de A y de B siguen siendo los mismos. No se especifica el límite inferior de la Ec. (3.80), porque cualquier constante que de ahí salga tiene el mismo papel que B y se puede acumular en ésta.

La aplicación funciona esencialmente igual que la Ec. (3.78). Despejando dw de la Ec. (3.79) y tomando argumentos tenemos:

$$\begin{aligned} \arg dz = \arg A + \left(\frac{\alpha_1}{\pi} - 1\right) \arg(w - u_1) + \\ \cdots + \left(\frac{\alpha_n}{\pi} - 1\right) \arg(w - u_n) + \arg dw \end{aligned} \quad (3.81)$$

Tenemos que $\arg dw = 0$ puesto que es el cambio infinitesimal de w al recorrer el eje u en sentido positivo (desde $-\infty$ hasta $+\infty$), es decir, si $dw = w_2 - w_1$ cuando $w_1 \rightarrow w_2$ con $w_1 < w_2$, entonces $\arg dw = \arg(w_2 - w_1) = 0$. Como todos los términos de la forma $(w - u_i)$ son negativos cuando avanzamos hacia u_1 desde su izquierda, por la Ec. (3.77) todos sus argumentos valen π , permaneciendo constante el argumento de dz . Y si un argumento permanece constante es porque se trata necesariamente de una recta o segmento recto,

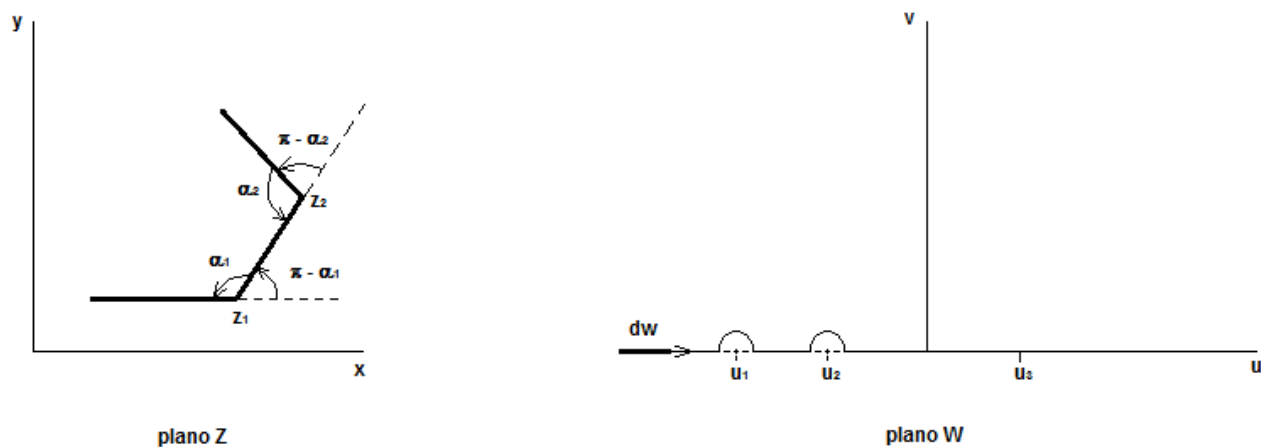


Figura 3.5: Transformación del semiplano superior del plano W en el polígono del plano Z .

luego cuando avanzamos hacia u_1 desde su izquierda en el plano W obtenemos un segmento recto en el plano Z . Al pasar u_1 quedándonos a la izquierda de u_2 , el argumento de $(w - u_1)$ se anula por la Ec. (3.77), pero los argumentos del resto de términos no cambian, siguen valiendo π . En cuanto al argumento de dz , éste cambia en una cantidad igual a $(\frac{\alpha_1}{\pi} - 1)\pi = \alpha_1 - \pi$, es decir, se reduce en esa cantidad, o equivalentemente, aumenta en una cantidad igual a la opuesta de aquella $\pi - \alpha_1$, representando ésta última el ángulo exterior del polígono Z , que es, evidentemente, el suplementario del ángulo interior α_1 . Conforme se sigue avanzando hacia u_2 hasta superarlo y luego se continúa hacia u_3 y así hasta recorrer los n puntos del eje u cuyas imágenes son los n vértices del polígono de Z , se van generando los ángulos y segmentos rectos que conforman dicho polígono.

Por otra parte, recordemos que la suma de los ángulos exteriores de todo polígono cerrado es 2π , luego sumando todos los ángulos externos del polígono recién descrito tenemos:

$$(\pi - \alpha_1) + \cdots + (\pi - \alpha_n) = 2\pi \quad (3.82)$$

y ahora dividimos por π y multiplicamos por -1 llegando a:

$$\frac{\alpha_1}{\pi} - 1 + \cdots + \frac{\alpha_n}{\pi} - 1 = -2 \quad (3.83)$$

que es la relación que deben cumplir los exponentes de la aplicación para que el eje u del plano W se transforme en un polígono cerrado en el plano Z . Los polígonos abierto, obviamente no cumplen la Ec. (3.77), pero sí se consideran casos límites de los polígonos cerrados [Spiegel-var-compleja]. Se pueden las imágenes de tres puntos libremente para polígonos cerrados, pero para los abiertos una ya está elegida en el infinito; claro que poco importa dado que el término correspondiente de las Ecs. (3.79) y (3.80) no aparece, luego en los abiertos realmente se pueden elegir dos. Estas elecciones condicionan y fijan las imágenes del resto de puntos.

Finalmente, notamos que, en principio, la Ec. (3.76) no era conforme en u_i pues su derivada se anulaba o divergía ahí, y que además no era analítica, pues se trataba de un punto de ramificación. Esto nos podría hacer pensar que la aplicación de Schwarz-Christoffel no es conforme en los puntos u_i del eje real u del plano W . Sin embargo, se puede demostrar [18] que es conforme (y continua) en el interior del dominio.

Capítulo 4

Contribución a la energía libre de los núcleos de defectos topológicos y otras singularidades

4.1. Introducción

Una de las contribuciones los defectos topológicos y otras singularidades en el campo de orientaciones a la energía libre del sistema es la que corresponde a sus núcleos. Ésta no puede ser descrita por una teoría elástica del modelo de FO, porque la escala espacial en la que se aprecian cambios en θ es mucho mayor que el tamaño típico de los núcleos de estas singularidades, que es del orden de ξ_0 , de manera que en esta escala se tiene que $\xi_0 \nabla \theta \ll 1$ [1]. Además, los núcleos de estas singularidades presentan un orden nemático que difiere del valor de volumen. Por tanto hay que recurrir a una descripción más detallada para evaluarlos. En esta Tesis evaluaremos la contribución a la energía libre de los núcleos de las singularidades del campo de orientaciones usando el modelo de Landau-de Gennes. Conviene recordar que, aunque el campo de orientaciones sea singular, el campo \mathbf{Q} es suave, mostrando variaciones cerca del defecto en la escala de ξ_0 . En la literatura [1, 7, 26, 41] se suelen usar funciones prueba que, al sustituirlas en el funcional de energía libre, dan una aproximación a estos valores. Sin embargo, en esta Tesis mostraremos una metodología que permite calcular estas contribuciones de manera exacta dentro del modelo, tanto para disclinaciones en la fase nemática como otras singularidades asociadas a la topografía del sustrato o a la presencia de interfaces.

4.2. Metodología

El funcional que vamos a resolver es el funcional de LdG en presencia de sustratos, que tiene la forma $F_{LdG} = \int_V d\mathbf{r} (f_b(\mathbf{Q}) + f_e(\partial\mathbf{Q})) + \int_S f_s(\mathbf{Q})$, donde las densidades de energía libre de volumen y elástica son, respectivamente,

$$f_b = a(T - T^*) \text{Tr} \mathbf{Q}^2 - b \text{Tr} \mathbf{Q}^3 + c (\text{Tr} \mathbf{Q}^2)^2 \quad (4.1)$$

$$f_e = \frac{L_1}{2} \partial_\gamma Q_{\alpha\beta} \partial_\gamma Q_{\beta\alpha} + \frac{L_2}{2} \partial_\gamma Q_{\alpha\gamma} \partial_\delta Q_{\delta\alpha} \quad (4.2)$$

El término de volumen f_b determina el parámetro de orden nemático de volumen: $S = 0$ (fase isotrópica) si $\tau = 24a(T - T^*)c/b^2 > 1$, mientras que en caso contrario ($\tau < 1$) $S = S_b \equiv (b/8c) \left(1 + \sqrt{1 - 8\tau/9}\right)$ (fase nemática). En toda la Tesis siempre consideramos que las fases isotrópica y nemática están en coexistencia (salvo en los resultados de simulación), luego tomamos $\tau = 1$. El término elástico f_e penaliza las distorsiones del campo orientacional. La densidad de energía libre superficial se toma de la forma:

$$f_s = -w \text{Tr} \mathbf{Q} \cdot \mathbf{Q}_s \quad (4.3)$$

que se ha usado en la literatura para estudiar fenómenos de mojado por cristales líquidos [8, 99]. Para la implementación numérica es conveniente usar unidades reducidas. Si reescalamos las variables de la siguiente manera [23, 25, 34]: $\tilde{\mathbf{Q}} = 6c\mathbf{Q}/b$, las posiciones $\tilde{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/\xi_0$, donde la longitud de correlación ξ_0 está definida $\xi_0^2 = 8c(3L_1 + 2L_2)/b^2$, $\tilde{\mathcal{F}}_{LdG} = 24^2 c^3 \mathcal{F}_{LdG} / \xi_0^3 b^4$, obtenemos que $\tilde{\mathcal{F}}_{LdG} = \int_{\tilde{V}} (\tilde{\phi}_{\text{bulk}} + \tilde{\phi}_{\text{el}}) d\tilde{V} + \int_{\tilde{A}} \tilde{\phi}_{\text{surf}} d\tilde{s}$, con densidades de energía libre reescalas:

$$\tilde{\phi}_{\text{bulk}} = \frac{2}{3} \tau \text{Tr} \tilde{\mathbf{Q}}^2 - \frac{8}{3} \text{Tr} \tilde{\mathbf{Q}}^3 + \frac{4}{9} [\text{Tr} \tilde{\mathbf{Q}}^2]^2 \quad (4.4)$$

$$\tilde{\phi}_{\text{el}} = \frac{1}{3 + 2\kappa} [\tilde{\partial}_k \tilde{Q}_{ij} \tilde{\partial}_k \tilde{Q}_{ij} + \kappa \tilde{\partial}_j \tilde{Q}_{ij} \tilde{\partial}_k \tilde{Q}_{ik}] \quad (4.5)$$

$$\tilde{\phi}_{\text{surf}} = -\frac{2}{3} \tilde{w} \text{Tr} [\tilde{\mathbf{Q}} \cdot \tilde{\mathbf{Q}}_{\text{surf}}] \quad (4.6)$$

donde τ es el parámetro de temperatura definido anteriormente, $\kappa = L_2/L_1$ es un parámetro adimensional elástico ($\kappa > -3/2$) y $\tilde{w} = 16wc/b^2\xi_0$ es la intensidad de anclaje adimensional. De aquí en adelante usaremos estas unidades reducidas, que por simplicidad se denotarán sin tilde. En estas unidades, las constantes elásticas de *splay* y *bend* toman la expresión $K_1 = K_3 = K = (9/2)(2 + \kappa)/(3 + 2\kappa)$ [27, 65].

Para obtener la contribución del núcleo de la singularidad a la energía libre, minimizaremos el funcional de LdG en dominios de diferentes tamaños con condiciones de contorno adecuadas, de manera que el núcleo de la singularidad se localice en una posición predeterminada, que sin pérdida de generalidad se puede tomar en el origen. Consideraremos que hay invariancia translacional a lo largo del eje Z , por lo que el problema se reduce de manera efectiva a un sistema bidimensional en un dominio del plano XY . La elección de dominio y condiciones de contorno dependerá del tipo de singularidad considerada, y se describirán en cada caso. En cualquier modo, la minimización del funcional se realiza usando una técnica de gradientes conjugados aplicada al método de elementos finitos con mallados adaptativos, donde la triangulación del dominio se refina en cada adaptación allí donde el campo tensorial de orden presente más variación. De esta manera se pueden resolver las diferentes escalas de longitud que puedan emerger en el problema [99]. El número de adaptaciones también dependerá del problema a considerar.

A continuación pasamos a describir los distintos casos de singularidades del campo de orientaciones que serán relevantes para esta Tesis. En primer lugar, consideraremos las disclinaciones en el nemático. En segundo lugar, consideraremos la contribución de la singularidad en el campo de orientaciones asociada a una arista de un sustrato caracterizada por un ángulo de apertura $\pi - \alpha$ ($-\pi/2 < \alpha < \pi$). El tercer caso corresponde a una disclinación de carga topológica ± 1 nucleada sobre una interfase nemático-isótropo. Finalmente, consideraremos la línea triple sustrato-isótropo-nemático, que también presenta, en general, una singularidad del campo de orientaciones.

4.3. Disclinaciones en el nemático

El caso más simple que trataremos es el de una disclinación aislada de carga topológica I que puede tomar como valor $+1/2$ o $-1/2$. Para obtener la contribución de energía libre asociada a sus núcleos, consideraremos dominios circulares de radio R_c y centrados en el origen. Además, para localizar el núcleo en el origen, elegimos condiciones de contorno de Dirichlet en la frontera de la forma:

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{2}(3\mathbf{n} \otimes \mathbf{n} - \mathbf{I}) \quad (4.7)$$

donde $\mathbf{n} = (\cos \theta, \sin \theta)$, con $\theta = I\phi$, siendo ϕ el ángulo del vector posición respecto al eje X , e \mathbf{I} es el tensor identidad. Nótese que, de esta manera, forzamos que S tome el valor de volumen $S_b = 1$ (en unidades reducidas), y que el campo de orientaciones sea el correspondiente a una disclinación de carga topológica I situada en el origen. De esta manera, y teniendo en

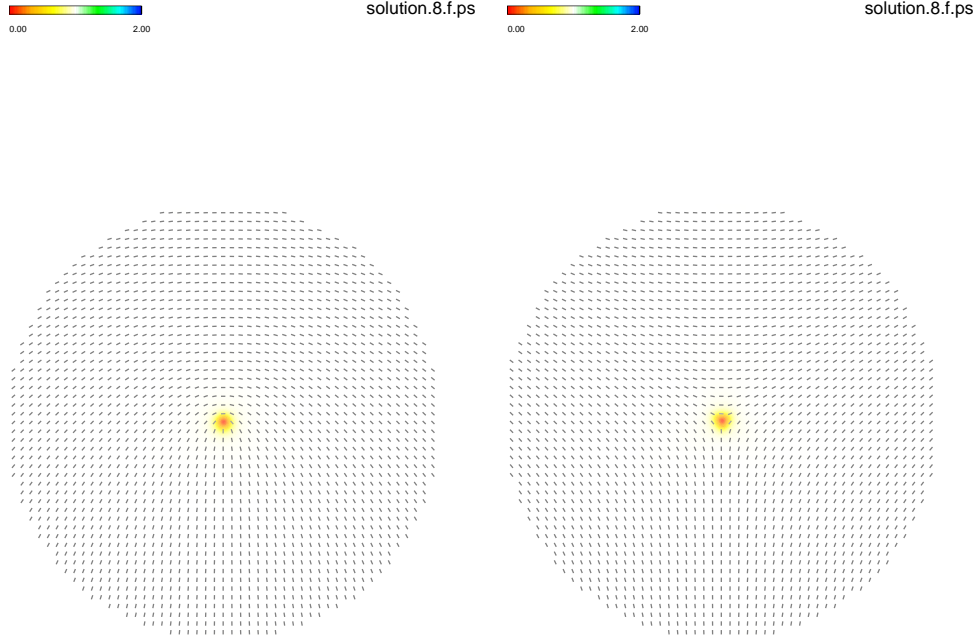


Figura 4.1: Representación del campo de parámetro de orden S (código de color) y director nemático (segmentos), obtenidos con el modelo de LdG con $\tau = 1$ y $\kappa = 2$ para una configuración con $R_c = 50\xi_0$ correspondiente a una disclinación de carga topológica $+1/2$ (izquierda) y $-1/2$ (derecha).

cuenta que el tamaño típico de un núcleo es ξ_0 , esperamos que para $R_c \gg 1$ la energía libre por unidad de longitud $F_{,z}$ escale de la siguiente manera:

$$F_{,z} = 4\pi R_c^2 f_b + \frac{K\pi}{4} \ln \frac{R_c}{\xi_0} + F_{n,z} \quad (4.8)$$

donde f_b es la densidad de energía libre del nemático en volumen y $F_{n,z}$ es la contribución asociada al núcleo del defecto. Si consideramos condiciones de coexistencia y $\kappa = 2$ entonces $f_b = 0$ y $K = 18/7$ [65].

La Figura 4.1 muestra el campo de parámetro de orden S y de director nemático \mathbf{n} para $R_c = 50\xi_0$. Como puede verse, están de acuerdo con lo que esperábamos, ya que el núcleo de la disclinación se sitúa aproximadamente en el origen. Para obtener $F_{n,z}$, obtenemos $F_{,z}$ para diferentes valores de R_c (en nuestro caso, en el rango $10\xi_0 < R_c < 100\xi_0$). La Fig. 4.2 muestra que la dependencia en R_c tiene un excelente acuerdo con la Ec. (4.8). De hecho, la regresión logarítmica genera un coeficiente prácticamente idéntico para ambas disclinaciones (tal y como predice la Ec. (4.8)), y su valor se desvía del teórico en un 0.2%. De estos resultados obtenemos que $F_{n,z} = (1.615 \pm 0.002)$ para la disclinación con carga topológica $+1/2$, mientras que

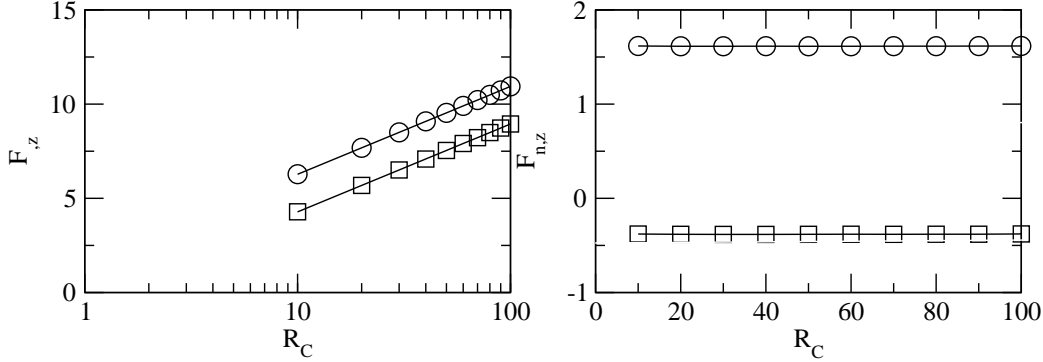


Figura 4.2: Panel izquierdo: gráfica de F_z ($\tau = 1, \kappa = 2$) frente a R_c para la disclinación de carga topológica $-1/2$ (cuadrados) y $+1/2$ (círculos). Las líneas rectas son rectas de regresiones logarítmicas a las que se ajustan los datos numéricos. Panel derecho: gráfica de $F_{n,z}$ frente a R_c . Los símbolos tienen las mismas correspondencias que en la otra gráfica.

$F_{n,z} = (-0.381 \pm 0.003)$ para la disclinación con carga topológica $-1/2$.

4.4. Singularidades en aristas de sustratos

A continuación pasamos a describir la contribución a la energía libre de los núcleos que se nuclean en las aristas del sustrato. Este resultado es relevante no sólo para aquellos sustratos cuyo perfil está formado por segmentos rectos (tales como el sustrato triangular o cuadrado [60, 66, 67]), sino cualquiera que presente cúspides, siempre que la escala espacial en la que ocurra la modulación del sustrato sea mucho mayor que ξ_0 . Bajo estas condiciones, puede considerarse que las superficies a ambos lados de la arista son localmente planas. La frustración debida a inducir una orientación distinta en cada superficie a ambos lados de la arista provoca la aparición de una singularidad similar a un defecto topológico en la misma. Dado que la singularidad se encuentra sobre el sustrato, las contribuciones a la energía libre asociadas a su núcleos dependerán, en general, de la fuerza del anclaje w .

Los dominios considerados para este caso son sectores circulares de radio R_c centrados en la posición de la arista y caracterizadas por un ángulo de apertura $\pi - 2\alpha$. Los segmentos radiales de la frontera del dominio $\phi = \alpha$ y $\phi = \pi - \alpha$ corresponden al sustrato, donde no se consideran condiciones de contorno, sino que se aplica el potencial superficial dado por la Ec. (4.6). Por otro lado, en la frontera circular $r = R_c$ se imponen condiciones de contorno

de Dirichlet de la forma:

$$\mathbf{Q} = \frac{S(\mathbf{s})}{2}(3\mathbf{n} \otimes \mathbf{n} - \mathbf{I}) \quad (4.9)$$

donde $S(\mathbf{s})$ toma el valor del perfil del parámetro de orden de un nemático en contacto con un sustrato plano, tal y como se describe en el Apéndice A, para la distancia del punto \mathbf{s} al sustrato más cercano. Finalmente $\mathbf{n} = (-\sin \theta, \cos \theta)$, con $\theta = \alpha + I_m(\phi - \alpha)$, donde $I_m = (m\pi/2 - \alpha)/(\pi/2 - \alpha)$ con $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ es la carga topológica de la singularidad en la arista. Nótese que la carga topológica asociada a una determinada arista puede tomar distintos valores en función del valor de m . En algunos casos también usamos condiciones de Neumann $\boldsymbol{\nu} \cdot \nabla \mathbf{Q} = 0$, llevando a resultados similares.

La Figura 4.3 muestra que las inhomogeneidades del parámetro S se localizan en una región cercana al sustrato. Para distancias mayores que unas pocas longitudes de correlación, S decae al valor de volumen, pero el campo de orientaciones θ tiene un comportamiento similar al de una singularidad con carga topológica I_m situada en la arista. Por argumentos similares al caso de las disclinaciones en el nemático, las distorsiones elásticas en el nemático deben dar una contribución a la energía libre por unidad de longitud en Z de la forma:

$$\frac{K}{2} I_m^2 (\pi - 2\alpha) \ln \frac{R_c}{\xi_0} \quad (4.10)$$

Por otro lado, cerca del sustrato pero lejos de la arista, el director es prácticamente normal al sustrato pero S varía de manera similar a cómo lo haría en las cercanías de un sustrato plano. Por tanto podemos esperar que haya una contribución a la energía libre por unidad de longitud en Z igual a $2\sigma_{ns}R_c$, donde σ_{ns} es la tensión superficial isotropo-sustrato, que se evalúa en el Apéndice A. Finalmente, cerca de la arista hay una disminución del orden S distinta de la que observamos en regiones cercanas al sustrato pero alejadas de aquélla, que es consecuencia de la frustración debida a que las orientaciones inducidas en cada sustrato a ambos lados de una arista son distintas, pero no llega al desorden que se da en una disclinación. En algunos casos, tales como $\alpha = \pm\pi/4$, sí aparece una estructura compleja en las cercanías de la arista, con una disclinación genuina cerca del origen. Sin embargo, la posición de esa disclinación es independiente de R_c si este radio es suficientemente grande, y del orden de ξ_0 respecto a la arista. Además, el campo de orientaciones lejos de la ésta sigue siendo el correspondiente a la singularidad en la arista con carga topológica I_m . Por todo ello, la contribución de los núcleos a la energía libre por unidad de longitud a lo largo del eje

Z , $F_{,z}$, escalará con R_c de la forma:

$$F_{,z} = 2\sigma_{nw}R_c + \frac{K}{2}I_m^2(\pi - 2\alpha) \ln \frac{R_c}{\xi_0} + F_{n,z} \quad (4.11)$$

El término $F_{n,z}$ es el que corresponde a la energía libre por unidad de longitud del núcleo asociado a la disclinación. La Ec. (4.11) puede ser usada entonces para obtener $F_{n,z}$. Como ejemplo, la Fig. 4.4 muestra el procedimiento para dos aristas con $\alpha = \pm\pi/6$, similar al que consideramos para las disclinaciones y discutimos en la Sección anterior. Como puede verse, aunque el ajuste a la expresión (4.11) sigue siendo excelente (el coeficiente obtenido por regresión numérica en el panel izquierdo tiene un excelente acuerdo con el predicho teóricamente), los valores de $F_{n,z}$ presentan más incertidumbre, y empeoran al disminuir w . Como estimación de $F_{n,z}$ tomamos el valor medio de los valores obtenidos para distintos valores de R_c en el *plateau*. La razón de ello es que el rango de valores de R_c en los que se espera que el ajuste con la Ec. (4.11) aumenta al disminuir w , y los errores numéricos obtenidos de la minimización del modelo de LdG se amplifican. Aún así, en el siguiente Capítulo veremos una verificación de la bondad de nuestras estimaciones en el caso del sustrato triangular.

4.5. Disclinación en la interfase isótropo-nemático

En el estudio de fenómenos de mojado de cristales líquidos en presencia de sustratos estructurados, pueden aparecer situaciones en las que aparecen singularidades del campo de orientaciones en la interfase isótropo-nemático. Por ello, es preciso modificar nuestra metodología para no sólo localizar la singularidad en una posición predeterminada, sino la posición relativa de la interfase nemático-isótropo. Esto lo conseguiremos aplicando las condiciones de contorno adecuadas. Dado que son situaciones en las que la fase isótropa está en coexistencia con la nemática, ahora naturalmente $\tau = 1$. Por otro lado, consideramos $\kappa = 2$ que hace que el anclaje del nemático respecto a la interfase sea planar.

El primer caso que consideraremos es el de una singularidad de carga topológica $+1$ o -1 localizada en una interfase. Esta singularidad puede observarse en estados de relleno en el sustrato almenado con texturas simétricas. Para obtener la contribución a la energía libre del núcleo del defecto, consideramos un dominio circular de radio R_c . Sobre su frontera, consideramos condiciones de contorno de Dirichlet de la forma dada por la Ec. (4.9), pero

donde S corresponde al perfil de parámetro de orden nemático correspondiente a una interfase nemático-isótropo localizada en el plano XZ , dada por la Ec. (A.16), y el campo director es $\mathbf{n} = (\cos \theta, \sin \theta)$, con $\theta = I\phi$, donde la carga topológica pueda tomar como valores $+1$ o -1 , y ϕ es el ángulo que forma el vector posición del punto de la frontera con el eje X . De esta manera buscamos que se localice la singularidad y que *asintóticamente* la interfase sea plana y paralela al eje X . Como puede observarse en la Fig. 4.5, la interfase isótropo-nemático muestra una deformación en las cercanías del origen de una escala del orden de $10\xi_0$. Por tanto, para obtener $F_{n,z}$ se precisa un rango de R_c mayor que para los casos previos. Siguiendo los razonamientos descritos en las Secciones previas, esperamos que la energía libre por unidad de longitud en Z escale, para valores de R_c suficientemente grandes, de la siguiente manera:

$$F_{,z} = 2\sigma_{ni}R_c + K\pi \ln \frac{R_c}{\xi_0} + F_{n,z} \quad (4.12)$$

donde σ_{ni} es la tensión superficial nemático-isótropo. La Fig. 4.6 muestra las estimaciones de $F_{,z} - 2\sigma_{ni}R_c$ y $F_{n,z}$ para distintos valores de R_c . Como puede verse, el ajuste a la expresión (4.12) ocurre para valores de $R_c > 50\xi_0$. Por otro lado, los resultados presentan más diferencias respecto a las predicciones teóricas, de manera que el coeficiente que acompaña al término $\ln R_c$ difiere en algo menos del 10 % respecto a la predicción teórica. Aún así, obtenemos que las estimaciones para las contribuciones de los núcleos son, para $\kappa = 2$, aproximadamente -8.64 ($I = +1$) y -11.61 ($I = -1$), respectivamente. Estos valores son un orden de magnitud superiores en magnitud a los anteriores casos.

4.6. Línea triple sustrato-isótropo-nemático

Finalmente consideramos el problema de la línea triple isótropo-nemático-sustrato, que es relevante para determinar la energía libre de los estados de relleno que aparecen en la fenomenología de mojado de sustratos estructurados. Para este problema, consideramos un dominio semicircular de radio R_c , donde en la base imponemos condiciones de contorno, pero se aplica el potencial de superficie dado por la Ec. (4.6). Por otro lado, queremos que la interfase asintóticamente forme un ángulo α ($0 < \alpha < \pi/2$) respecto del eje X . Dado que el anclaje en el sustrato es homeotrópico y en la interfase isótropo-nemático es planar, esperamos que haya una singularidad en el campo de orientaciones con una carga topológica $I = 1 - \pi/(2\alpha)$ (las otras posibilidades darán lugar a una mayor energía elástica). Por tanto, sobre la frontera circular consideramos condiciones de contorno de Dirichlet de la for-

ma dada por la Ec. (4.9), pero donde S corresponde al perfil de parámetro de orden nemático cuyo valor dependerá del ángulo ϕ que el vector posición del punto de la frontera forma con el eje X . Si $\phi < \alpha/2$, tomará el valor del parámetro de orden nemático de un nemático en contacto con un sustrato plano, que viene dado por la Ec. (A.9). Si $\alpha/2 < \phi < \pi/2$, se toma el que corresponde a una interfase isótropo-nemático Ec. (A.16) como función de la distancia entre el punto y una interfase isótropo-nemático que pase por el origen y forme un ángulo α con el eje X . Finalmente, si $\phi > \pi/2$, tomará el valor del parámetro de orden nemático de una fase isótropa en contacto con un sustrato plano, dada por la Ec. (A.9). Nótese que para que no haya discontinuidades en los límites de cada definición, el valor de R_c debe ser lo suficientemente grande, y mayor cuanto menor sea α . Finalmente $\mathbf{n} = (-\sin \theta, \cos \theta)$, con $\theta = I\phi$.

La Fig. 4.7 muestra configuraciones típicas de la línea triple. Puede comprobarse que, en general, la interfase isótropo-nemático, aunque asintóticamente se comporta como esperábamos, en las cercanías del origen se curva, tal y como ocurría en el caso de la disclinación en la interfase isótropo-nemático discutida en la Sección anterior, lo que conlleva a que se precisan valores de R_c mayores que en los casos anteriores para obtener estimaciones fiables de la contribución a la energía libre de la línea triple. Para obtener la contribución de energía libre debida a la línea triple, ajustamos los valores de la energía libre por unidad de longitud a la siguiente expresión:

$$F_{,z} = (2\sigma_{ns} + \sigma_{ni})R_c + \frac{K\alpha}{2} \left(1 - \frac{\pi}{2\alpha}\right)^2 \ln \frac{R_c}{\xi_0} + F_{n,z} \quad (4.13)$$

La Fig. 4.8 muestra las estimaciones de $F_{,z} - (2\sigma_{ns} + \sigma_{ni})R_c$ y $F_{n,z}$ para distintos valores de R_c . Como podemos ver, el ajuste ahora es bastante peor que en los casos considerados anteriormente. La Fig. 4.9 resume los resultados obtenidos en este caso. Podemos ver que, para valores de α grandes (hasta $\pi/2$) el valor de $F_{n,z}$ es bastante constante e independiente de α , y se hace más negativo al aumentar w . Sin embargo, al disminuir α el valor de $F_{n,z}$ se hace bastante negativo. Como ya comentamos anteriormente, no podemos reducir arbitrariamente el valor de α , ya que eso nos exigiría aumentar el rango de valores de R_c , lo que sería computacionalmente muy costoso. Por ello, sólo consideramos valores de $\alpha > 15^\circ$.

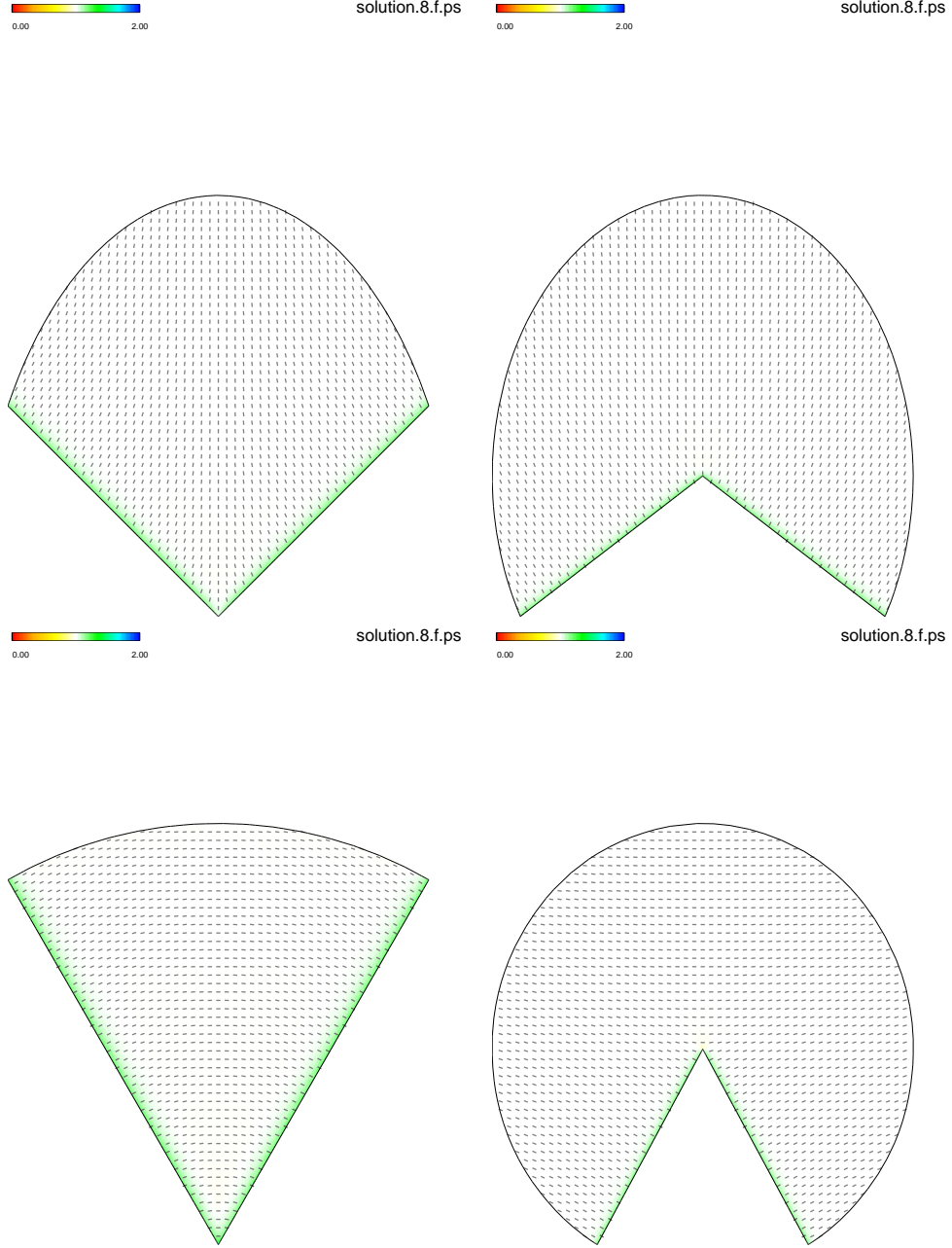


Figura 4.3: Representación del campo de parámetro de orden S (código de color) y director nemático (segmentos), obtenidos con el modelo de LdG con $\tau = 1$ y $\kappa = 2$, para una configuración con $R_c = 50\xi_0$ y $w = 0.5$ para $\alpha = \pi/6$ y $m = 0$ (panel superior izquierdo), $\alpha = -\pi/6$ y $m = 0$ (panel superior derecho), $\alpha = \pi/3$ y $m = 1$ (panel inferior izquierdo) y $\alpha = -\pi/3$ y $m = -1$ (panel inferior derecho).

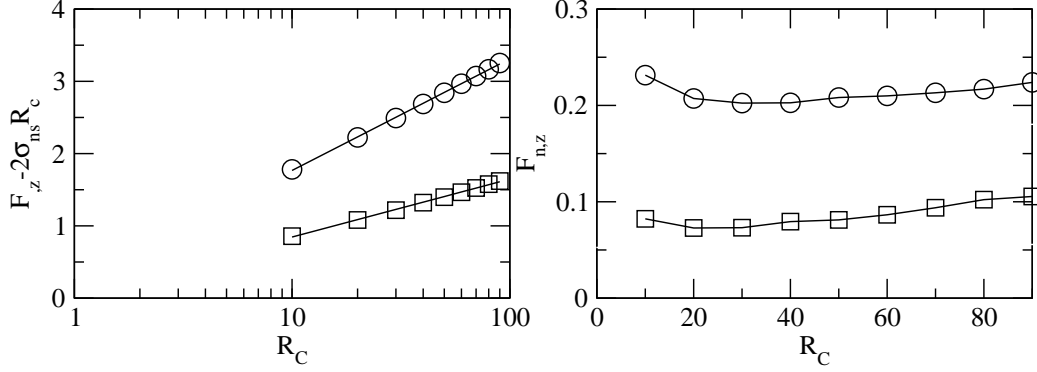


Figura 4.4: Panel izquierdo: gráfica de $F_{n,z} - 2\sigma_{ns} R_c$ frente a R_c para $w = 0.5$ ($\tau = 1$ y $\kappa = 2$), $m = 0$ y: $\alpha = \pi/6$ (círculos) y $\alpha = -\pi/6$ (cuadrados). Las líneas rectas son rectas de regresiones logarítmicas a las que se ajustan los datos numéricos. Panel derecho: Gráfica de $F_{n,z}$ frente a R_c . Los símbolos tienen las mismas correspondencias que en la otra gráfica.

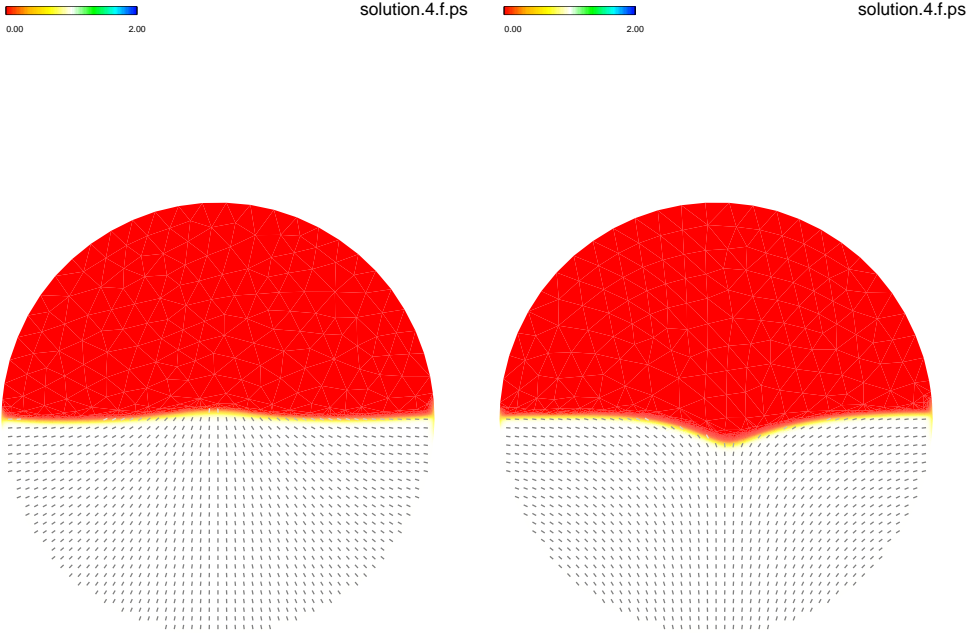


Figura 4.5: Representación del campo de parámetro de orden S (código de color) y director nemático (segmentos), obtenidos con el modelo de LdG con $\tau = 1$ y $\kappa = 2$ para una configuración con $R_c = 90\xi_0$ correspondiente a una disclinación de carga topológica +1 (izquierda) y -1 (derecha) en una interfase isótropo-nemático.

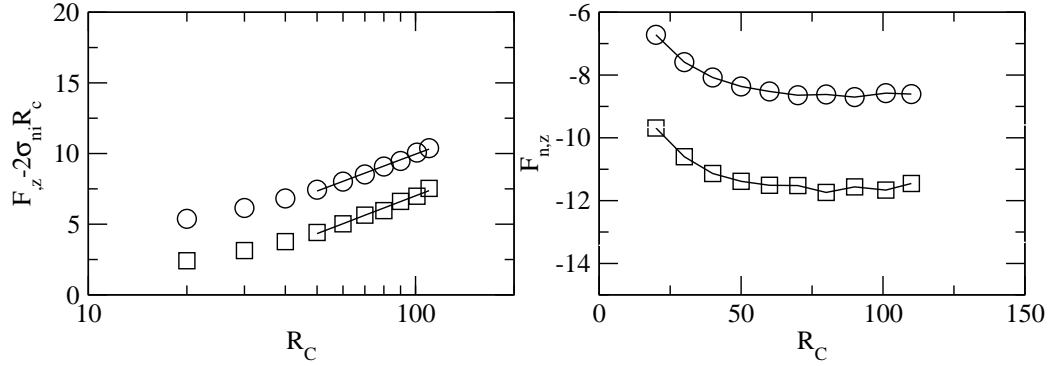


Figura 4.6: Panel izquierdo: gráfica de $F_z - 2\sigma_{ni} R_c$ frente a R_c e $I = +1$ (círculos) e $I = -1$ (cuadrados). Las líneas rectas son rectas de regresiones logarítmicas a las que se ajustan los datos numéricos. Panel derecho: Gráfica de $F_{n,z}$ frente a R_c . Los símbolos tienen las mismas correspondencias que en la otra gráfica.

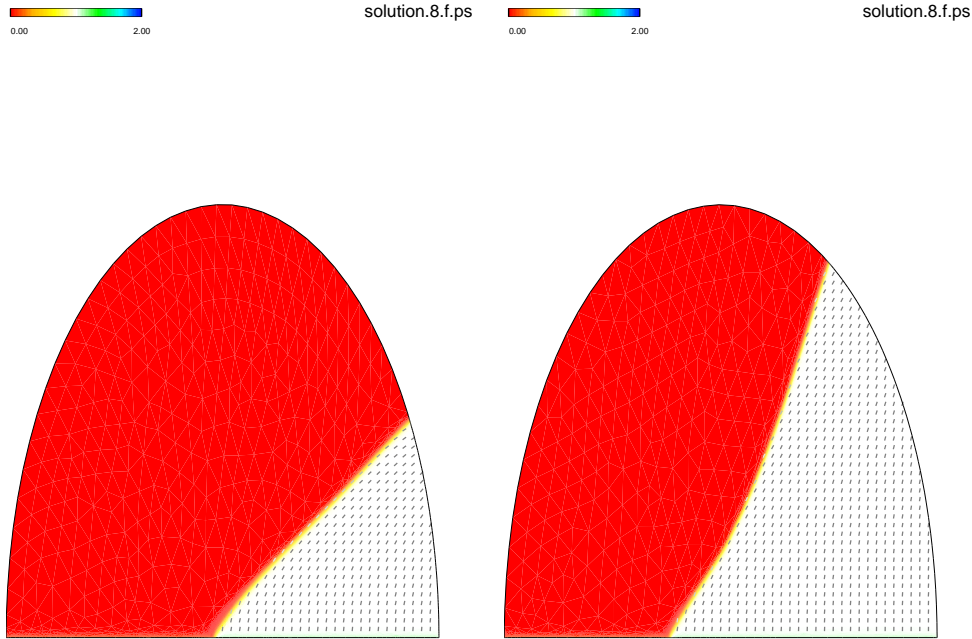


Figura 4.7: Representación del campo de parámetro de orden S (código de color) y director nemático (segmentos), obtenidos con el modelo de LdG con $\tau = 1$ y $\kappa = 2$ para una configuración con $R_c = 140\xi_0$ correspondiente a una línea triple isotropo-nemático-sustrato donde la interfase isotropo-nemático forma un ángulo de $\pi/6$ (izquierda) y $\pi/3$ (derecha) con el sustrato.

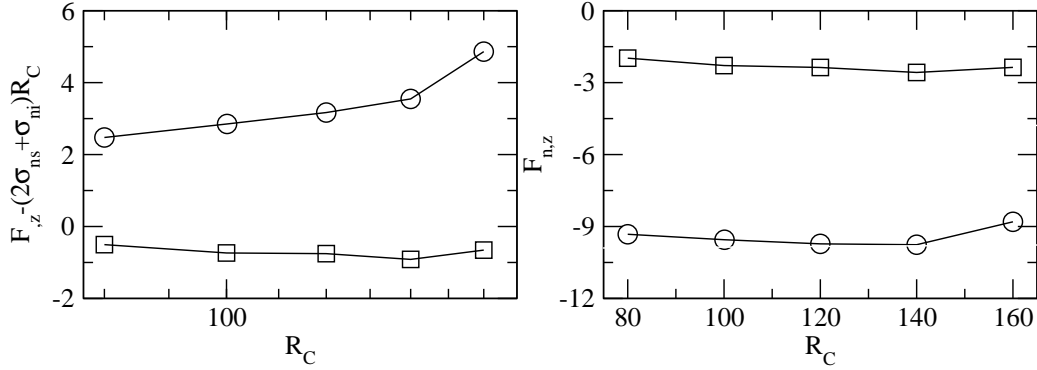


Figura 4.8: Panel izquierdo: gráfica de $F_z - (2\sigma_{ns} + \sigma_m)R_c$ frente a R_c para $\alpha = \pi/6$ (círculos) y $\alpha = \pi/3$ (cuadrados). Panel derecho: Gráfica de $F_{n,z}$ frente a R_c . Los símbolos tienen las mismas correspondencias que en la otra gráfica.

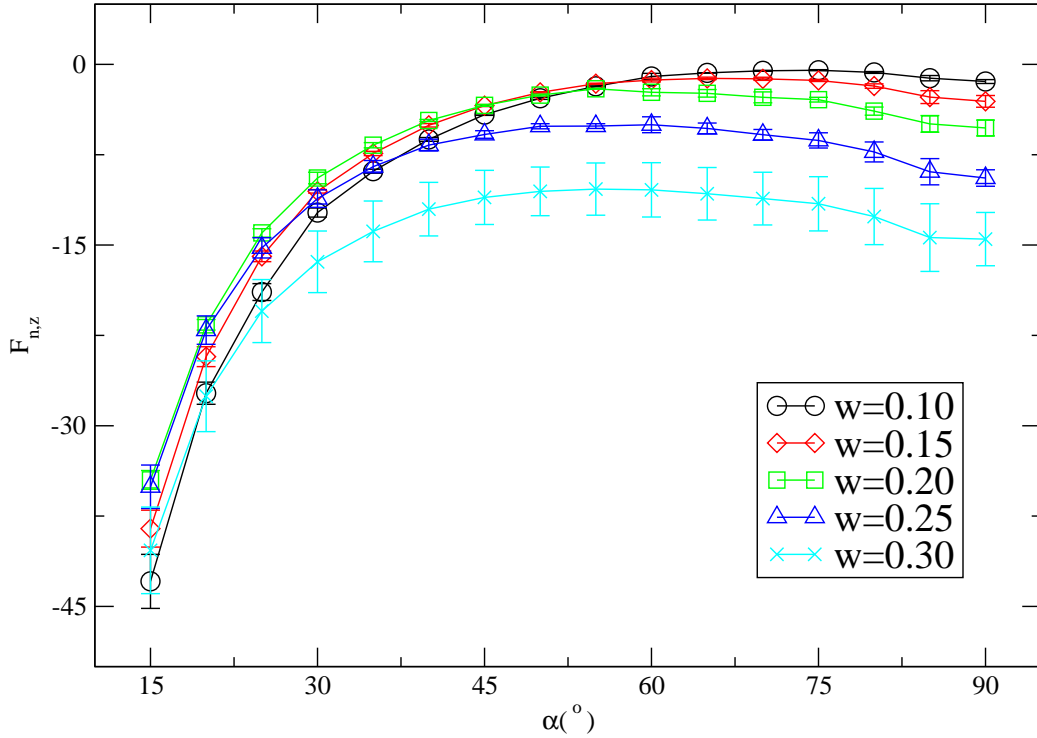


Figura 4.9: Gráfica de $F_{n,z}$ en función de α para distintos valores de w : $w = 0.1$ (círculos), $w = 0.15$ (diamantes), $w = 0.20$ (cuadrados) y $w = 0.25$ (triángulos).

Capítulo 5

Transiciones de anclaje inducidas por la rugosidad

5.1. Introducción

El estudio de cristales líquidos en presencia de sustratos microestructurados, interesante desde el punto de vista fundamental para comprender el comportamiento de un fluido complejo, es también de gran interés desde el punto de vista tecnológico puesto que ha dado lugar al desarrollo de dispositivos biestables con un amplio abanico de aplicaciones y también en el estudio y aplicaciones en ciencia coloidal, permitiendo el control y atrapamiento de partículas coloidales [36, 37, 60, 71]. El hecho de que un sustrato pueda distorsionar el campo nemático, provocando un reordenamiento de las partículas y la posibilidad de nucleación de defectos tanto en bulk, como en el propio sustrato, constituye la base de las aplicaciones tecnológicas mencionadas e indica el carácter complejo del fluido, que da lugar a toda una fenomenología más diversa que en los llamados fluidos simples. Los primeros trabajos en este sentido, debidos a Berreman [28], ya mostraban que incluso sustratos suaves, de tipo sinusoidal, provocaban distorsiones elásticas del campo nemático y la nucleación de defectos topológicos en bulk, es decir, disclinaciones [39, 68]. Si los sustratos presentaban aristas, dicha nucleación llegaba a producir en el propio sustrato defectos del tipo disclinación, cuyas cargas dependían de la orientación asintótica del campo nemático cerca de las aristas y de la geometría del propio sustrato [25]. Nosotros tratamos en este capítulo tres tipos de sustratos microestructurados: el triangular, el cuadrado o almenado y el sinusoidal. Estamos interesados en saber no sólo las distintas texturas que aparecen, sino también cómo es el campo orientacional lejos del sustrato, pues éste afecta dicho campo, que aunque constante cuan-

do nos alejamos lo suficiente del sustrato, viene determinado por éste cuando le imponemos condiciones de anclaje fuerte [25, 27]. Las transiciones entre las texturas controladas por el anclaje es lo que llamamos transiciones de anclaje, y las distintas texturas se identifican por la orientación en el campo lejos del sustrato y por la configuración de defectos que puedan nuclearse. Para obtener las texturas usamos tanto el modelo LdG, como el modelo FO. Hasta ahora se ha usado principalmente el primero, con el que se obtiene tanto el campo nemático, el parámetro de orden S y las soluciones singulares en el campo, es decir, los defectos. Pero esto se ha hecho tradicionalmente para sistemas pequeños, o para condiciones de anclaje débil. La extensión a sistemas en escalas mayores, lo que implica anclaje fuerte que nosotros hacemos nos obliga al uso del modelo de FO. Esto es así puesto que en el estudio de estos sistemas es necesario recurrir a métodos numéricos para minimizar los funcionales de energía libre de ambos modelos, aunque en algunos casos muy concretos, podemos obtener soluciones analíticas, como veremos. El problema es que al estudiar sistemas en escalas mayores, el coste computacional de la minimización del funcional del modelo LdG es grande, lo que evitamos usando el modelo de FO, que como sabemos podemos considerarlo una aproximación del primero bajo ciertas condiciones. El problema es que en éste último los defectos los tenemos que introducir *al hoc*, puesto que la minimización del correspondiente funcional de energía libre da lugar a la ecuación de Laplace, que como sabemos no tiene soluciones singulares, que son las que corresponden a los defectos [41].

5.2. Modelo de sistema.

Para nuestro modelo de sistema y como más arriba se ha indicado, vamos a considerar un sustrato microestructurado con perfil periódico genérico $\psi(x, z)$, que induzca un anclaje homeotrópico (ver Fig. 5.1). Como se considera que el sistema es infinito en la dirección z y presenta simetría traslacional en esa dirección, imponemos al perfil la condición $\psi = \psi(x)$. Dado que es periódico en la dirección x , con longitud de onda λ , se cumple que $\psi(x + \lambda) = \psi(x)$ [27]. Por otra parte, se supone que toda distorsión en el nemático, se produce dentro de todo plano perpendicular al eje z , por lo que el campo director $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ puede parametrizarse usando el ángulo θ , entre el director local y el eje y , con lo cual queda de la forma $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = (-\sin \theta(\mathbf{r}), \cos \theta(\mathbf{r}), 0)$ [65]. Lejos del sustrato no se impone orientación alguna, pero sí queremos que en volumen, el nemático tenga una orientación uniforme a lo largo de una dirección, aún no estando ésta especificada (es desconocida y formará parte de la solución al resolver el problema de

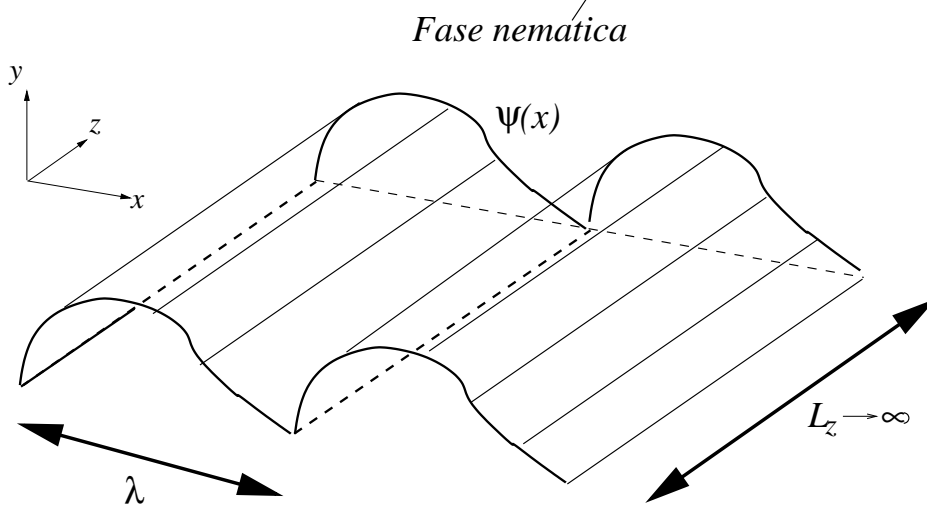


Figura 5.1: Esquema de la geometría del sustrato estructurado en contacto con la fase nemática, caracterizada por el periodo λ y el perfil $\psi(x)$.

contorno), es decir, queremos que $\theta \rightarrow \theta_\infty$ cuando $y \rightarrow \infty$ y esto viene dado por la condición libre, o de Newmann $\nabla\theta \rightarrow \mathbf{0}$ cuando $y \rightarrow \infty$. En los lados $x = -\lambda/2$ y $x = \lambda/2$, se imponen condiciones de contorno periódicas. Se podrían usar otras condiciones de contorno en los laterales [26, 65], de hecho hemos aceptado que $\theta(x + \lambda, y) = \theta(x, y) + m\pi$, donde m es entero. Pero esta expresión lleva a una solución de la ecuación de Laplace que es lineal en x lejos del sustrato, lo que lleva a una energía libre infinita como resultado de las distorsiones elásticas en volumen. Para ver esto tomemos, $\theta(x, y \rightarrow \infty) = \theta(x) = tx + p$, que es la solución lineal. Además, se tiene que cumplir que sobre un periodo λ , $\frac{d\theta}{dx} \sim \frac{\theta(x+\lambda) - \theta(x)}{\lambda} = \frac{m\pi}{\lambda}$ (en este caso no sólo es similar, sino que es exacto porque la función es lineal), luego $t = \frac{m\pi}{\lambda}$ y tomando la expresión de la energía elástica del modelo FO en la aproximación de una constante (y por unidad de longitud a lo largo del eje z), en un dominio $\Omega = \lambda\Lambda_y$, con λ en la dirección del eje x , como ya sabemos, y Λ_y en la del eje y , que además cumple $\Lambda_y \rightarrow +\infty$, tenemos

$$\frac{K}{2L_z} \int_{\Omega} |\nabla\theta|^2 d\mathbf{r} = \frac{K}{2} \int_{\Omega} \left| \frac{d\theta}{dx} \right|^2 dx dy = \frac{K(m\pi)^2}{2\lambda^2} \Omega = \frac{K(m\pi)^2}{2\lambda} \Lambda_y \rightarrow +\infty \quad (5.1)$$

Como estamos interesados en anclajes que permitan orientaciones constantes en volumen (siempre estando el nemático en contacto con un sustrato estructurado), descartamos estas soluciones.

Este problema se puede estudiar con modelos tales como el modelo de

Landau-de Gennes, que tienen en cuenta inhomogeneidades en el parámetro de orden S y biaxialidad, además de en el campo orientacional θ . Sin embargo, cuando las escalas espaciales que caracterizan la geometría del sustrato, tales como λ , son mucho mayores que la longitud de correlación ξ_0 , se observa que las variaciones de S se circunscriben a puntos de las proximidades de los sustratos y de los defectos topológicos que puedan presentarse en la textura, que se encuentran a distancias del orden de la longitud de correlación [27, 65]. Por tanto, debido a esta separación de escalas espaciales, y suponiendo que $\lambda \gg \xi_0$, es posible describir el problema en un formalismo del modelo de Frank-Oseen modificado, en el que hay que tener en cuenta el efecto de las inhomogeneidades del orden nemático en las cercanías de los sustratos y defectos topológicos. En particular, el potencial de superficie que actúa sobre el nemático sobre los sustratos tiene una forma de Rapini-Papoular [99]:

$$f_s^{RP} \sim \sigma_{ns} + \frac{W}{2} \sin^2 \theta \quad (5.2)$$

donde σ_{ns} es la tensión superficial nemático-sustrato, y W es la intensidad del anclaje, y que en el caso del modelo de LdG es del orden del acoplamiento superficial w del modelo de LdG [65]. Además, existen dos contribuciones adicionales: la contribución de los núcleos de los defectos topológicos que puedan presentarse en el interior del nemático, y la contribución de línea asociada a las cúspides del sustrato, que, como hemos visto, llevan asociadas singularidades en el campo θ análogas a disclinaciones con carga topológica no semientera. Estas dos últimas contribuciones ya han sido analizadas en el Capítulo previo.

Con todo lo dicho hasta ahora la energía libre total F puede expresarse como $F_e + F_s + F_n$, donde F_e es la contribución elástica, F_s es la energía libre asociada al anclaje de las moléculas del nemático sobre el sustrato y F_n es la contribución asociada a los núcleos de las disclinaciones. En el modelo FO F_e está dada, como ya hemos visto, por el funcional de Frank-Oseen (energía libre elástica) [101, 102] y usando 2.11 es:

$$F_e = \frac{1}{2} \int_{\mathcal{V}} f_e^{FO} d\mathbf{r}$$

donde \mathcal{V} es el volumen ocupado por el nemático. De nuevo, recordemos la simetría de traslación a lo largo del eje z , por lo tanto, usando la parametrización de \mathbf{n} en términos del campo $\theta(x, y)$, la contribución elástica a la energía libre del nemático por periodo y unidad de longitud a lo largo del eje z , $F_{e,z} = \lambda F_e / L_x L_z$, es:

$$F_{e,z} = \frac{K_1}{2} \int_{\mathcal{A}} \left(|\nabla \theta|^2 + \left(\frac{K_3 - K_1}{K_1} \right) (\mathbf{n} \cdot \nabla \theta)^2 \right) dx dy \quad (5.3)$$

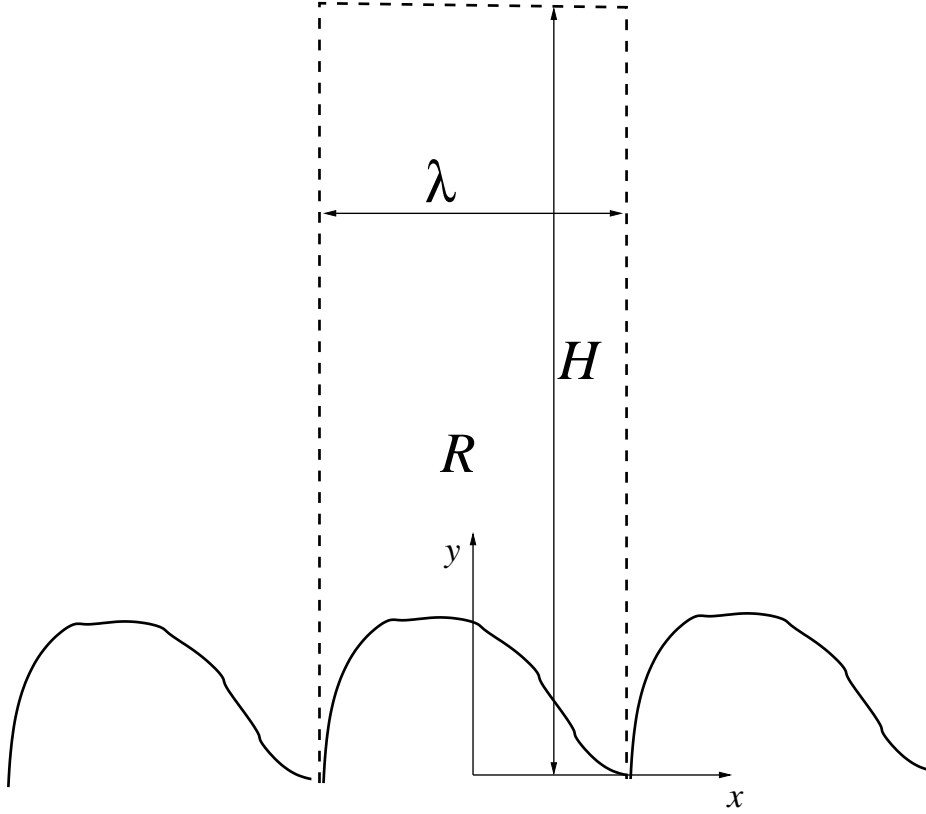


Figura 5.2: Esquema de la región R donde se resuelve la ecuación para el campo orientacional θ . λ es el período del sustrato y H es la altura del dominio.

donde \mathcal{A} es la sección xy del volumen ocupado por el nemático en un período del sustrato. Tener en cuenta que las contribuciones debidas a las distorsiones de *twist* y de *saddle-splay* se anulan idénticamente, debido al anclaje homeotrópico. Si, además, usamos la aproximación de una constante ($K_1 = K_3 = K$), entonces:

$$F_{e,z} = \frac{K}{2} \int_{\mathcal{A}} |\nabla \theta|^2 dx dy \quad (5.4)$$

Respecto al término superficial, recordemos que la energía de Rapini-Papoular [8] en términos del director y de la normal al sustrato viene dada por la Ec. (2.17), es:

$$F_s = \int_{\mathcal{S}} f_s^{RP} d\mathbf{s} \quad (5.5)$$

donde la integral se realiza sobre la superficie del sustrato \mathcal{S} , y $\boldsymbol{\nu}(\mathbf{s})$ es el vector normal, hacia afuera, al sustrato en \mathbf{s} . Como el sistema es infinito a

lo largo del eje z , podemos restringir la Ec. (5.5) al perfil del sustrato. Por lo tanto, la contribución del anclaje a la energía libre por periodo y unidad de longitud a lo largo de z del nemático, $F_{s,z} = F_s/L_z$ sobre el perfil del sustrato es:

$$F_{s,z} \sim \sigma_{ns}s_{\mathcal{L}} + \frac{W}{2} \int_{\mathcal{L}} ds \sin^2 \psi(s) \quad (5.6)$$

donde \mathcal{L} es la curva $(x, \psi(x), 0)$ (que representa el perfil del sustrato), parametrizada por su parámetro natural s , $s_{\mathcal{L}}$ es la longitud del sustrato, σ_{ns} es la tensión superficial nemático-sustrato y ψ es el ángulo entre \mathbf{n} y $\boldsymbol{\nu}$, por lo que $\psi = \theta - \alpha$ con $\alpha(x) = \arctan(\psi'(x))$. Como $\theta(s) = \alpha(s)$ debido a las condiciones de anclaje fuerte tenemos que $\psi = 0$ (condición de Dirichlet) y usando la Ec. (5.6) tenemos que $F_{s,z} = \sigma_{ns}s_{\mathcal{L}}$.

El estado de equilibrio del nemático se obtiene minimizando el funcional $f \equiv f[\theta] = F_{e,z} + F_{s,z} + F_{n,z}$, con $F_{e,z}$ y $F_{s,z}$ dados por las ecuaciones (5.4) y (5.6), respectivamente. Dadas las simetrías presentes en el problema, podemos restringir el cálculo al plano xy de la región R delimitada por la línea discontinua de la Figura 5.2 y cerrada por abajo por un período del sustrato. La ecuación de Euler-Lagrange asociada al funcional $f[\theta]$ es la ecuación de Laplace en R , $\nabla^2 \theta = 0$, con las condiciones sobre el sustrato [1, 9]:

$$\xi_{ext} \boldsymbol{\nu} \cdot \nabla \theta(s) = -\frac{1}{2} \sin 2\psi(s) \equiv -\frac{1}{2} \sin 2(\theta(s) - \alpha(s)) \quad (5.7)$$

donde la longitud de extrapolación se define como $\xi_{ext} = K/W$. En el límite de anclaje fuerte, $\xi_{ext} \sim \xi_0$ queda de la forma $\theta(s) = \alpha(s)$. La existencia de transiciones de anclaje en el límite de anclaje fuerte está relacionada con la unicidad de las soluciones de la ecuación de Laplace sujeta a las condiciones de contorno ya descritas. El análisis del problema, desde el punto de vista matemático, indica que la solución de la ecuación de Laplace es única para un dominio de integración y unas condiciones de contorno dadas sobre el sustrato. De hecho, los autovalores del laplaciano con las correspondientes condiciones de contorno homogéneas son estrictamente positivos, como puede comprobarse calculando el cociente de Rayleigh y la unicidad de la solución está garantizada por la alternativa de Fredholm [5]. Este resultado está de acuerdo con resultados previos que pueden ser encontrados en la literatura [64, 92], en los que, para sustratos con estructura, y pudiendo ser químicamente heterogéneos, se observa una textura del nemático que es única si las longitudes de extrapolación son mucho menores que λ . Además, puede observarse una transición entre un estado casi homogéneo y otro no homogéneo del nemático si cualquiera de las longitudes de extrapolación es del orden de λ . La causa de esta transición es la competición que se establece

entre las contribuciones elástica y de anclaje, a la energía libre. Este mecanismo no es relevante para valores altos de λ , dado que $F_{e,z} \sim K$ en tanto que $F_{s,z} \sim \lambda W$ cuando λ es grande. Adelantamos que distintas orientaciones del nemático cerca del sustrato llevan, en general, a distintas orientaciones lejos del mismo y que, por lo tanto, las transiciones entre estados cambiarán el valor del anclaje. En general, distintas texturas poseerán distintas simetrías y es de esperar que las transiciones de anclaje sean de primer orden. Por otro lado, la contribución superficial $\sigma_{ns}s_{\mathcal{L}}$ es irrelevante para las transiciones de anclaje, ya que depende de la geometría del sustrato y no de la textura. Por ello, en lo que sigue en este Capítulo tomaremos su valor como origen de energía libre.

5.3. Distribución de defectos topológicos

En nuestro modelo de sistema aparecen distribuciones periódicas de singularidades en el campo de orientaciones θ , que pueden corresponder a disclinaciones en el volumen del nemático, así como singularidades inducidas bajo condiciones de anclaje fuerte por las cúspides del sustrato. La presencia de estas singularidades hace necesario modificar el método de obtención del campo de orientaciones en el marco del modelo de FO, así como en la evaluación de la energía libre. Supongamos que el número y las posiciones de las disclinaciones en el nemático son conocidos, de manera que la contribución elástica será una función del número de disclinaciones y las correspondientes posiciones. Sus posiciones de equilibrio pueden ser obtenidas *a posteriori* mediante técnicas de minimización numérica, tales como el método de los gradientes conjugados. Aprovechando la linealidad de la ecuación de Laplace, dividimos el campo orientacional en dos términos $\theta = \theta_s + \theta_{ns}$: una contribución singular θ_s , debida a las distribuciones periódicas de las disclinaciones en volumen, o defectos nucleados en las aristas del sustrato, recogiendo el efecto de todas las singularidades, y θ_{ns} , a la que exigimos que sea regular en todo el dominio de integración R para evitar las singularidades, tanto las que tienen sentido físico, como las que sólo aparecen por razones puramente matemáticas [65]. Como podemos ver, ya tenemos la suma de los dos tipos de soluciones que comentábamos más arriba. Si hay disclinaciones, tenemos que modificar el dominio de integración de R a \bar{R} , para así excluir el núcleo del defecto y la rama o corte, al que consideraremos perpendicular como se muestra en la Fig. 5.3. Elegimos θ_s tal que sea periódica en x , con período λ y que satisfaga la ecuación de Laplace en \bar{R} (R en ausencia de disclinaciones). La expresión matemática de dicho campo no es única, aunque físicamente

todas las expresiones son equivalentes. Una elección posible es [24, 27]:

$$\begin{aligned} \theta_s = & \sum_i I_i \left[\arctan \left(\frac{\tanh \frac{q}{2}(y - \psi(x_i))}{\tan \frac{q}{2}(x - x_i)} \right) \right. \\ & - \left. \arctan \left(\frac{1}{\tan \frac{q}{2}(x - x_i)} \right) \right] \\ & + \sum_j I_j \left[\arctan \left(\frac{\tanh \frac{q}{2}(y - y_j)}{\tan \frac{q}{2}(x - x_j)} \right) \right. \\ & + \left. \arctan \left(\frac{1}{\tan \frac{q}{2}(x - x_j)} \right) \right] \end{aligned} \quad (5.8)$$

donde $q = 2\pi/\lambda$, la primera suma se hace sobre los defectos nucleados en las aristas en $(x_i, \psi(x_i))$, mientras que la segunda se hace sobre las disclinaciones en las posiciones (x_j, y_j) en volumen. Es interesante fijarse en que la contribución asociada a los defectos en las aristas se anulan cuando $y \rightarrow \infty$. Por el contrario, el término de las disclinaciones muestra cierto comportamiento lineal cuando $y \rightarrow \infty$, por lo que su contribución elástica a la energía libre interfacial diverge a menos que la carga topológica total asociada a las disclinaciones sea nula. Por esto, restringimos el estudio a situaciones en las que el número de disclinaciones de carga $I = +1/2$ en el nemático es igual al número de las que tienen $I = -1/2$, para asegurar que el campo director sea homogéneo lejos del sustrato. Para la parte no singular θ_{ns} , tenemos que resolver la ecuación de Laplace con condiciones de contorno periódicas en los lados $x = \pm\lambda/2$ y condiciones de contorno libres, o de Newmann, cuando $y \rightarrow \infty$. En el sustrato, θ_{ns} satisface condiciones de contorno de Dirichlet $\theta_{ns}(s) = \alpha(s) - \theta_s(s)$. Como ya se ha dicho, la regularidad de θ_{ns} en la región R permite usar técnicas de resolución de ecuaciones en derivadas parciales como las descritas en el Capítulo 3.

La contribución elástica a la energía libre por unidad de longitud en el eje Z (recordar que el sistema se considera infinito en esa dirección) y período λ en el eje X , en el modelo FO y usando la aproximación de una constante es:

$$\frac{K}{2} \int_{\mathcal{A}} |\nabla \theta|^2 d\mathbf{r} \quad (5.9)$$

Si usamos la identidad $\nabla \cdot (\theta \nabla \theta) = |\nabla \theta|^2 + \theta \nabla^2 \theta$ entonces:

$$\frac{K}{2} \int_{\mathcal{A}} |\nabla \theta|^2 d\mathbf{r} = \frac{K}{2} \int_{\mathcal{A}} \nabla \cdot (\theta \nabla \theta) d\mathbf{r} - \frac{K}{2} \int_{\mathcal{A}} \theta \nabla^2 \theta d\mathbf{r} \quad (5.10)$$

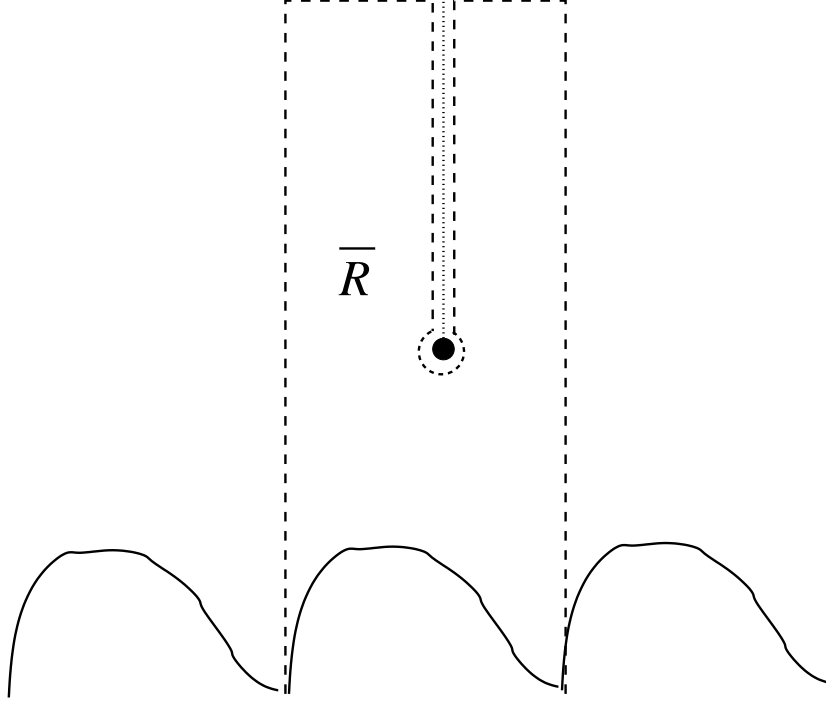


Figura 5.3: Esquema de la región modificada \overline{R} con un nemático con una disclinación de carga $\pm 1/2$ en volumen, representada por un círculo relleno. La línea vertical punteada corresponde al corte o rama, donde se observa una discontinuidad de $\pm\pi$ en el campo orientacional. La línea discontinua corresponde el contorno de \overline{R} .

Usando la ecuación de Laplace $\nabla^2\theta = 0$ vemos que la segunda integral del segundo miembro es nula. Y usando el teorema de la divergencia en la primera integral del segundo miembro, la contribución a la energía libre elástica en el modelo FO se puede calcular mediante la integral de línea:

$$\frac{K}{2} \oint \theta(\boldsymbol{\nu} \cdot \nabla \theta) ds \quad (5.11)$$

Como se usan las condiciones de contorno periódicas y la condición de Neumann, la integral anterior queda simplificada de tal modo que se reduce a calcularla sobre el sustrato \mathcal{L} y sobre el corte que pueda aparecer como consecuencia de la posible presencia de una disclinación:

$$\frac{K}{2} \int_{\mathcal{L}} \theta(\boldsymbol{\nu} \cdot \nabla \theta) ds + \sum_{j=1}^{N_D} 2\pi I_j \int_{y_j}^{\infty} dy \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{x=x_j} \quad (5.12)$$

donde la primera integral se hace sobre el sustrato y el otro término es el que

corresponde a la suma de todos los cortes \mathcal{B}_j , comenzando en la disclinación j en la posición (x_j, y_j) de carga topológica I_j . Para explicar cómo surge la expresión para el corte, vamos a suponer que tenemos una disclinación de carga topológica I_d cuya posición viene dada por las coordenadas (x_d, y_d) . El corte \mathcal{B} se compone de tres partes: B_1 (línea vertical), B_{cir} (circunferencia de radio $\epsilon \rightarrow 0$) y B_2 (línea vertical), que se recorren en sentido antihorario. Sobre las otras dos contribuciones tenemos que $(\boldsymbol{\nu} \cdot \nabla \theta)_{B_1} = (\boldsymbol{\nu} \cdot \nabla \theta)_{B_2}$, pero sus contribuciones a lo largo de B_1 y B_2 no se anulan entre sí, porque los valores de θ son distintos, aunque la diferencia entre puntos correspondientes es constante e igual a $2\pi I_d$, que corresponde al salto en θ al rodear el defecto. Para $\epsilon \rightarrow 0$, la contribución en B_{cir} tiende a 0. Ello se debe a que $\boldsymbol{\nu} = \mathbf{u}_r$ sobre la pequeña circunferencia de radio $\epsilon \sim \xi_0$ que rodea al núcleo de la disclinación (en una versión reescalada con un factor λ , por ejemplo, diríamos $\epsilon^* = \epsilon/\lambda \sim \xi_0/\lambda \ll 1$ o $\epsilon^* \rightarrow 0$) y tenemos, esencialmente, un núcleo aislado. Por tanto, $\nabla \theta = \frac{I}{r} \mathbf{u}_\phi$. Entonces, sobre la circunferencia mencionada, se tiene que $\boldsymbol{\nu} \cdot \nabla \theta = 0$, puesto que $\boldsymbol{\nu} \perp \nabla \theta$, por lo que la integral sobre la circunferencia es nula. Por otro lado, en ese límite de $\epsilon \rightarrow 0$ B_1 está infinitamente cerca de B_2 , de manera que tenemos $\int_{B_1 \cup B_2} \theta (\boldsymbol{\nu} \cdot \nabla \theta) ds = 2\pi I_d \int_{y_d}^{\infty} \boldsymbol{\nu} \cdot \nabla \theta ds$. Como en el corte B_2 $\boldsymbol{\nu} = \mathbf{u}_x$, entonces $\boldsymbol{\nu} \cdot \nabla \theta = \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{x=x_d}$.

Usando $\theta = \theta_s + \theta_{ns}$ en las derivadas que aparecen en las expresiones anteriores, obtenemos la expresión para la contribución elástica

$$\begin{aligned} & \frac{K}{2} \int_{\mathcal{L}} \theta (\boldsymbol{\nu} \cdot \nabla \theta_s) ds + \sum_{j=1}^{N_D} 2\pi I_j \int_{y_j}^{\infty} dy \left(\frac{\partial \theta_s}{\partial x} \right)_{x=x_j} \\ & + \frac{K}{2} \int_{\mathcal{L}} \theta (\boldsymbol{\nu} \cdot \nabla \theta_{ns}) ds + \sum_{j=1}^{N_D} 2\pi I_j \int_{y_j}^{\infty} dy \left(\frac{\partial \theta_{ns}}{\partial x} \right)_{x=x_j} \end{aligned} \quad (5.13)$$

Los dos primeros términos corresponden a las singularidades asociadas a los vértices (primera integral) y las disclinaciones (segundo término) y en esos casos hemos de deformar el contorno con arcos de circunferencia de radio, de nuevo, del orden de ξ_0 para evitarlos. La primera integral puede ser calculada usando la misma discretización del contorno que se usa para calcular θ_{ns} y la misma aproximación de elementos constantes, por la que θ toma un valor constante a lo largo de cada elemento y puede ser sacada de la integral [27]. También hay que tener presente que sólo son importantes los valores que tome el campo de orientaciones sobre el sustrato y el corte. Por lo tanto, si consideramos el contorno como la unión de \mathcal{L}_k segmentos ($k = 1, \dots, N_e$, ordenados en sentido antihorario), la primera integral se puede aproximar

como:

$$\frac{K}{2} \int_{\mathcal{L}} \theta(\boldsymbol{\nu} \cdot \nabla \theta_s) ds \approx \sum_{k=1}^{N_e} \frac{K}{2} \theta_k \boldsymbol{\nu}_k \cdot \int_{\mathcal{L}_k} \nabla \theta_s ds \quad (5.14)$$

donde θ_k y $\boldsymbol{\nu}_k$ son el punto medio y la normal unitaria hacia afuera al segmento \mathcal{L}_k , respectivamente. Sustituyendo la expresión para θ_s Ec. (5.8) en Ec. (5.14) conduce tras un cálculo laborioso a:

$$\begin{aligned} & \frac{K}{2} \sum_i I_i^2 \Delta \phi_i \left(\ln \left(\frac{\lambda}{\xi_0} \right) - \ln \sqrt{2\pi} + \frac{q y_i}{2} \right) \\ & + \frac{K}{2} \sum_i \sum_k' I_i \Delta \theta_k \\ & \times \left(\frac{1}{2} \ln (\cosh q(y_k - y_i) - \cos q(x_k - x_i)) - \frac{q}{2} y_k \right) \\ & + \frac{K}{2} \sum_j \sum_k I_j \Delta \theta_k \\ & \times \left(\frac{1}{2} \ln (\cosh q(y_k - y_j) - \cos q(x_k - x_j)) + \frac{q}{2} y_k \right) \end{aligned} \quad (5.15)$$

El primer término en la Ec. (5.15) corresponde a la contribución de los vértices. En el segundo término, la suma en i corre sobre el número de vértices del sustrato, mientras que la suma en k corre sobre los elementos de contorno. En esta expresión, (x_i, y_i) es la posición del vértice, I_i es la carga topológica efectiva del defecto situado en el vértice, (x_k, y_k) son las coordenadas del extremo izquierdo del segmento \mathcal{L}_k y $\Delta \theta_k = \theta_k - \theta_{k-1}$ con $\theta_0 \equiv \theta_{N_e}$. La prima indica la exclusión, de la suma, de los nodos que correspondan a los vértices del sustrato. En cuanto al último término, se tiene que j corre sobre el número de disclinaciones en las posiciones (x_j, y_j) y de carga topológica I_j ; el resto de términos tienen el mismo significado antes expuesto. Tener en cuenta que el término $\frac{K}{2} (\sum_i I_i^2 \Delta \phi_i) \ln \left(\frac{\lambda}{\xi_0} \right)$, es la contribución dominante a la energía libre elástica que depende de forma logarítmica del tamaño λ y que se debe a los defectos nucleados en el sustrato. El segundo término en la

Ec. (5.13) puede ser obtenido analíticamente como:

$$\begin{aligned}
& \frac{K\pi N_D}{4} \left(\ln \left(\frac{\lambda}{\xi_0} \right) - \ln \pi \right) + \frac{K\pi}{4} \sum_j q y_j \\
& + \frac{K}{2} \sum_i \sum_j 2\pi I_i I_j \left(\frac{q}{2} (y_i - y_j) + \frac{\ln 2}{2} \right. \\
& \left. + \frac{1}{2} \ln (\cosh q(y_i - y_j) - \cos q(x_i - x_j)) \right) \\
& + \frac{K}{2} \sum_j \sum_{j'}' 2\pi I_j I_{j'} \left(\frac{q}{2} (y_{j'} + y_j) + \frac{\ln 2}{2} \right. \\
& \left. + \frac{1}{2} \ln (\cosh q(y_{j'} - y_j) - \cos q(x_{j'} - x_j)) \right)
\end{aligned} \tag{5.16}$$

donde la suma en i corre sobre los vértices de la superficie, las sumas en j y j' corren sobre las disclinaciones y en el último término, la prima excluye de la suma a aquellos términos en los que se cumpla que $j = j'$. Tener en cuenta que, al igual que con los defectos nucleados en el sustrato, aquí también aparece una contribución dominante a la energía libre elástica que escala de forma logarítmica con el tamaño λ y que es $\frac{K\pi N_D}{4} \ln \left(\frac{\lambda}{\xi_0} \right)$ y se debe a las disclinaciones. Las dos últimas contribuciones en la Ec. (5.13) asociadas con θ_{ns} pueden ser obtenidas de forma similar. El tercer término da:

$$\frac{K}{2} \int_{\mathcal{L}} \theta(\boldsymbol{\nu} \cdot \boldsymbol{\nabla} \theta_{ns}) ds \approx \sum_{k=1}^{N_e} \frac{K}{2} \ell_k \theta_k (\boldsymbol{\nu} \cdot \boldsymbol{\nabla} \theta_{ns})_k \tag{5.17}$$

donde ℓ_k y θ_k son la longitud y el valor de θ en el punto medio de \mathcal{L}_k , respectivamente. Por otro lado, $(\boldsymbol{\nu} \cdot \boldsymbol{\nabla} \theta_{ns})_k$ es el valor de la derivada normal no singular obtenida con el método de los elementos de contorno. Y, finalmente, el último término de la Ec. (5.13) se puede obtener mediante integración, donde θ_{ns} en el corte se evalúa usando de nuevo el método de los elementos de contorno.

5.4. Resultados para el sustrato triangular

El sustrato triangular ha estado siendo estudiado durante años [24, 26, 47–49]. El motivo que se repite periódicamente es un triángulo isósceles cuya base es el lado que puede ser distinto, caracterizado por un ángulo α y una

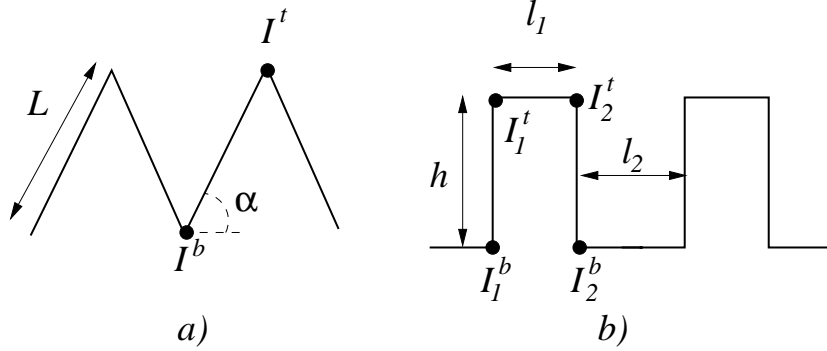


Figura 5.4: Características geométricas de: (a) un sustrato triangular; (b) un sustrato almenado. Las posiciones y cargas topológicas efectivas I asociadas a los vértices de un período del sustrato están resaltadas.

longitud de lado L (para los lados iguales), tal y como se muestra en la Figura 5.4(a), por lo que $\lambda = 2L \cos \alpha$. Suponemos que no aparecen disclinaciones en el nemático, al menos a distancias del orden de L del sustrato. Sin embargo, si suponemos que el anclaje es fuerte, existen singularidades en las aristas superior e inferior del sustrato. Por ejemplo, si referimos el ángulo θ respecto al eje y , el ángulo θ debe pasar de α en el sustrato a su derecha a $-\alpha + m\pi$ a su izquierda, donde m es un número entero. Ello implica que existe una singularidad similar a una disclinación en dicha arista, pero con una carga topológica $I_m^b = \Delta\theta/\Delta\phi = -\alpha/(\pi/2 - \alpha) + m\pi/(\pi - 2\alpha)$, donde $\Delta\phi = \pi - 2\alpha$ es el ángulo de apertura de la arista. De manera análoga, en las aristas superiores se pasa de $-\alpha$ a $\alpha + m'\pi$, donde m' vuelve a ser entero, por lo que hay singularidades caracterizadas por cargas topológicas $I_{m'}^t = \Delta\theta/\Delta\phi = \alpha/(\pi/2 + \alpha) + m'\pi/(\pi + 2\alpha)$, donde ahora $\Delta\phi = \pi + 2\alpha$. Por comparación de los resultados obtenidos en el modelo de LdG, we encuentran entonces que dos estados que son localmente estables: la textura N^\perp , en la que el campo nemático está orientado a lo largo del eje y , lejos del sustrato, en el campo lejano, y la textura N^\parallel , donde el campo nemático está orientado a lo largo del eje x lejos del sustrato. Estas texturas están caracterizadas por cargas topológicas efectivas distintas I^t y I^b asociadas a los vértices superiores e inferiores, respectivamente. En la textura N^\perp , $I^t = I_0^t \equiv \alpha/(\pi/2 + \alpha)$ y $I^b = I_0^b \equiv -\alpha/(\pi/2 - \alpha)$, mientras que en la textura N^\parallel , $I^t = I_{-1}^t \equiv -(\pi/2 - \alpha)/(\pi/2 + \alpha)$ y $I^b = I_{+1}^b \equiv 1$.

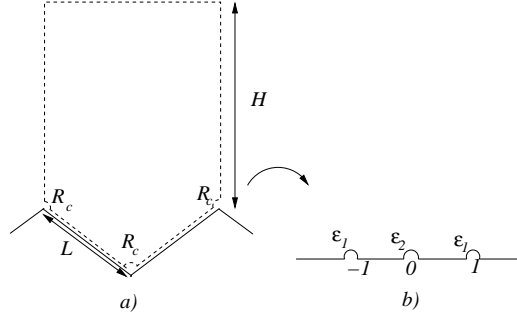


Figura 5.5: Panel izquierdo: Región de minimización para la evaluación de $f_{e,ns}$. Panel derecho: Transformación de la región de minimización mediante la transformación de Schwarz-Christoffel en el límite $H \rightarrow \infty$.

5.4.1. Obtención de la energía libre elástica y el campo de orientaciones

Para obtener la energía libre, debemos calcular la contribución elástica y la correspondiente a los núcleos de los defectos. Esta última debe obtenerse con un modelo más detallado, tal y como el modelo de LdG, tal y como se mostró en el Capítulo anterior. Respecto a la contribución elástica, para este sustrato podemos hacer su cálculo exacto usando la siguiente transformación de Schwarz-Christoffel:

$$z = \int d\tilde{\zeta} \frac{C}{(\tilde{\zeta} + 1)^{1/2 - \alpha/\pi} \tilde{\zeta}^{2\alpha/\pi} (\tilde{\zeta} - 1)^{1/2 - \alpha/\pi}} \\ = C' \zeta^{1 - \frac{2\alpha}{\pi}} {}_2F_1 \left(\frac{1}{2} - \frac{\alpha}{\pi}, \frac{1}{2} - \frac{\alpha}{\pi}, \frac{3}{2} - \frac{\alpha}{\pi}, \zeta^2 \right) + C'' \quad (5.18)$$

en la que $z = x + iy$, ${}_2F_1(a, b, c, z)$ es la función hipergeométrica de Gauss y C , C' y C'' son constantes complejas [26]. La transformación de Schwarz-Christoffel es conforme y transforma la región región de integración, para $H \rightarrow \infty$, en el semiplano superior ξ como se puede ver en la Figura 5.5, llevando el origen de dicha región al origen del semiplano, y los contornos $z = \pm L \cos \alpha + iL \sin \alpha$ a los puntos $\xi = \pm 1$, respectivamente. Estas elecciones de puntos fijan el valor de C' y C'' , de manera que concretan la forma de la transformación en la expresión:

$$z = \frac{Le^{i\alpha}}{\Gamma\left(\frac{3}{2} - \frac{\alpha}{\pi}\right) \Gamma\left(\frac{1}{2} + \frac{\alpha}{\pi}\right)} \zeta^{1 - \frac{2\alpha}{\pi}} \\ \times {}_2F_1 \left(\frac{1}{2} - \frac{\alpha}{\pi}, \frac{1}{2} - \frac{\alpha}{\pi}, \frac{3}{2} - \frac{\alpha}{\pi}, \zeta^2 \right) \quad (5.19)$$

donde $\Gamma(x)$ es la función gamma completa. La ecuación 5.19 puede ser, formalmente al menos, invertida, de manera que $\zeta = \zeta(z/L; \alpha) = x'(x/L, y/L; \alpha) + iy'(x/L, y/L; \alpha)$. Consideraremos el límite $\eta/L \rightarrow 0$ y R_c/L pequeño pero finito (donde $R_c = \xi_0$). Con esta aproximación, los contornos de las regiones cercanas a los núcleos de los defectos, son llevadas por la transformación al eje real del semiplano ζ . Los arcos de circunferencia de radios R_c centrados en el origen y $z = \pm L \cos \alpha + iL \sin \alpha$ se transforman, haciendo un desarrollo en serie a su alrededor de la Ec. (5.19), en semicircunferencias, salvo correcciones del orden de $(R_c/L)^2$, centradas en $\zeta = 0$ y radio ϵ_2 y $\zeta = \pm 1$ y radio ϵ_1 (dos distintos y no tres, debido a la simetría respecto del origen, que se conserva bajo la transformación), cuyas expresiones son:

$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= \frac{1}{2} \left(\frac{1 + \frac{2\alpha}{\pi}}{1 - \frac{2\alpha}{\pi}} \right)^{\frac{1}{\frac{1}{2} + \frac{\alpha}{\pi}}} \left(\frac{R_c}{L} \Gamma \left[\frac{3}{2} - \frac{\alpha}{\pi} \right] \Gamma \left[\frac{1}{2} + \frac{\alpha}{\pi} \right] \right)^{\frac{1}{\frac{1}{2} + \frac{\alpha}{\pi}}} \\ \epsilon_2 &= \left(\frac{R_c}{L} \Gamma \left[\frac{3}{2} - \frac{\alpha}{\pi} \right] \Gamma \left[\frac{1}{2} + \frac{\alpha}{\pi} \right] \right)^{\frac{1}{1 - \frac{2\alpha}{\pi}}}\end{aligned}\quad (5.20)$$

Aprovechando que la transformación es conforme y que $\theta(\mathbf{r})$ es armónica [14], podemos calcular la solución de la ecuación de Laplace, θ , en el plano ζ , con las condiciones de contorno $\tilde{\theta} = \alpha_\infty$ para $|x'| > 1 + \epsilon_1$ y $\tilde{\theta} = \alpha_\infty + (x'/|x'|)(\alpha - \alpha_\infty)$ para $\epsilon_2 < |x'| < 1 - \epsilon_1$. La solución $\tilde{\theta}(x', y')$ es:

$$\begin{aligned}\tilde{\theta}(x', y') &= \alpha_\infty + \frac{\alpha - \alpha_\infty}{\pi} \arctan \frac{y'}{x' - 1} \\ &\quad - \frac{2(\alpha - \alpha_\infty)}{\pi} \arctan \frac{y'}{x'} + \frac{\alpha - \alpha_\infty}{\pi} \arctan \frac{y'}{x' + 1}\end{aligned}\quad (5.21)$$

De esta solución en el plano ζ podemos obtener formalmente $\theta(x, y)$ como $\tilde{\theta}[x'(x/L, y/L; \alpha), y'(x/L, y/L; \alpha)]$. Sin embargo, como no podemos obtener una expresión analítica de x' ni de y' en función de x y de y , no podemos tener de manera explícita $\theta(x, y)$, pero sí se puede obtener $F_{e,z}$, dado que:

$$\begin{aligned}F_{e,z} &= \frac{K}{2} \int_{\mathcal{A}} dx dy |\nabla \theta|^2 = \frac{K}{2} \int_{\mathcal{A}'} dx' dy' |\nabla' \tilde{\theta}|^2 \\ &= \frac{K}{2} \int_{\mathcal{B}} \tilde{\theta}(\boldsymbol{\nu}' \cdot \nabla' \tilde{\theta}) ds'\end{aligned}\quad (5.22)$$

donde \mathcal{B} es la imagen del contorno del dominio de integración en el plano ζ . Hay que tener en cuenta que el dominio es infinito y cerrado. Lo cierra una semicircunferencia de radio infinito R_∞ y que conecta con los extremos del eje real, también situados en el infinito. La contribución de esta semicircunferencia a la energía elástica es nula debido a que $(\boldsymbol{\nu}' \cdot \nabla' \tilde{\theta}) \propto 1/R_\infty^3$, con

$\boldsymbol{\nu}' = (x'/\sqrt{x'^2 + y'^2}, y'/\sqrt{x'^2 + y'^2})$, $d\mathbf{s}' \propto R_\infty$ y $\tilde{\theta} \propto \arctan(1)$ y por lo tanto finito. Luego $\int_{C_\infty} \tilde{\theta}(\boldsymbol{\nu}' \cdot \nabla' \tilde{\theta}) d\mathbf{s}' \propto \int_{C_\infty} 1/R_\infty^2 \rightarrow 0$ si $R_\infty \rightarrow \infty$. Luego se tiene que la expresión para $F_{e,z}$ (recordar que $R_c = \xi_0$) como:

$$F_{e,z} = \mathcal{K}_m(\alpha) \left[-\ln \frac{\xi_0}{L} - \ln \left(\Gamma \left[\frac{3}{2} - \frac{\alpha}{\pi} \right] \Gamma \left[\frac{1}{2} + \frac{\alpha}{\pi} \right] \right) - \left(\frac{1}{2} - \frac{\alpha}{\pi} \right) \ln \left(\frac{\frac{\pi}{2} + \alpha}{\frac{\pi}{2} - \alpha} \right) \right] \quad (5.23)$$

en la que $\mathcal{K}_m(\alpha)$ es:

$$\mathcal{K}_m(\alpha) = \begin{cases} \frac{K\pi\alpha^2}{(\frac{\pi}{2})^2 - \alpha^2} & N^\perp \text{ texture (m=0)} \\ K\pi^{\frac{\pi}{2}-\alpha} & N^\parallel \text{ texture (m=+1)} \end{cases} \quad (5.24)$$

donde $\mathcal{K}_m(\alpha)$ depende de la textura y de la geometría del sustrato a través de α , pero no de L . La expresión (5.23) puede reexpresarse como:

$$F_{e,z} = \mathcal{K}_m(\alpha) \ln \frac{L}{\xi_0} + B_e(\alpha) \quad (5.25)$$

donde B_e es independiente de L , pero depende de α y la textura.

También es interesante resolver de forma numérica este problema, de manera que, por un lado, se pueda cuantificar la precisión de nuestros métodos numéricos, y por otro lado, se pueda obtener el campo de orientaciones para cada textura. Como ya hemos mencionado anteriormente, descomponemos θ en sus términos singular y no singular. Para el campo orientacional singular tenemos una expresión analítica Ec. (5.9), y a partir de la misma podemos obtener su contribución a la energía libre como:

$$F_{e,z}^s = \mathcal{K}_m(\alpha) \left(-\ln \frac{\xi_0}{\lambda} + \ln \left[\frac{1}{\pi} \cosh \left(\frac{\pi}{2} \tan \alpha \right) \right] - \alpha \tan \alpha \right) \quad (5.26)$$

Hay que tener en cuenta que, aunque $F_{e,z}^s$ dependa de la representación particular que escojamos para la parte singular del campo de orientaciones, la contribución principal logarítmica es independiente de dicha representación. La razón es que la contribución logarítmica surge del comportamiento cercano a los defectos nucleados en cuñas y valles, por lo que el comportamiento de la parte singular se aproximará de forma asintótica al caso de un defecto aislado.

Por otro lado, la parte no singular del campo de orientaciones será solución de la ecuación de Laplace con las condiciones de contorno $\theta_{ns} = 0$ cuando $y \rightarrow \infty$ y $x = \pm\lambda/2$. Sobre el sustrato, pero lejos de los núcleos de los defectos (una distancia $\eta \sim \xi_0$) se impone $\theta_{ns} = \alpha - \theta_s$. Para obtener la solución de forma numérica se han usado, para este sustrato, dos métodos: el método de los elementos finitos y el método de los elementos de contorno general. Una vez calculado el campo orientacional no singular, podemos calcular la contribución de la parte no singular a la densidad de energía elástica mediante las expresiones:

$$F_{e,z}^{ns} = \frac{K}{2} \int_{\mathcal{L}} \theta(\boldsymbol{\nu} \cdot \nabla \theta_{ns}) ds \quad (5.27)$$

$$= \frac{K}{2} \int_I d\mathbf{r} |\nabla \theta_{ns}|^2 + \frac{K}{\lambda} \int_{C_1} (\alpha - \theta_s(\mathbf{s})) \boldsymbol{\nu} \cdot \nabla \theta_s ds \quad (5.28)$$

en la cual la Ec. (5.27) es la expresión que se usa para el método de los elementos de contorno y la Ec. (5.28) para el método de los elementos finitos, pudiéndose en ésta última calcular con gran precisión el segundo término (integral de línea), dado que sólo interviene la parte singular del campo de orientaciones $\theta_s(\mathbf{r})$, para la que tenemos una expresión analítica. Hay que tener en cuenta que la primera integral es de volumen, por lo que hay que calcularla en todo el dominio, es decir, necesitamos conocer el valor de $\nabla \theta_{ns}$ en todo el dominio, para obtener la contribución a la densidad de energía, a diferencia de lo que pasa en el método de los elementos de contorno, en el que sólo necesitamos conocer los valores de $\nabla \theta_{ns}$ en el contorno.

El cálculo con el método de elementos finitos se hace en una región como la mostrada en la Figura 5.5 con condiciones de contorno de la forma $\theta_{ns}(\mathbf{r}) = \theta(\mathbf{r}) - \theta_s(\mathbf{r})$, luego hay que tener en cuenta que para el campo orientacional total θ , se imponen $\theta = \alpha_\infty$ cuando $y \rightarrow \infty$ con $\alpha_\infty = 0$ para N^\perp y $\alpha_\infty = \pi/2$ para N^\parallel . Para minimizar los posibles efectos de tamaño finito, la altura, H , de la región, se toma al menos cuatro veces mayor que el valor de L , dado que θ_s decae exponencialmente a α_∞ para $y \gg 2L \cos \alpha / \pi$. Hemos comprobado que el valor $F_{e,z}^{ns}$ es independiente de λ , como era de esperar por las propiedades de la ecuación de Laplace. Los resultados numéricos para ambas texturas se presentan en la Figura 5.6. El acuerdo de los resultados obtenidos por ambos métodos es excelente, al igual que ocurre con los obtenidos para $\theta_{ns}(\mathbf{r})$, que toma valores apreciablemente no nulos sobre \mathcal{L} y nulos cerca de cúspide y de valles como se ve en la Figura 5.7. Puede observarse que en todos los resultados la textura paralela es la que tiene menor energía si $\alpha < \pi/4$ y al contrario para la perpendicular. Con los valores de los campo orientacionales singular y no singular podemos calcular el total θ (véase Fig. 5.8) y, a partir de este resultado, calcular $F_{e,z} = F_{e,z}^s + F_{e,z}^{ns}$.

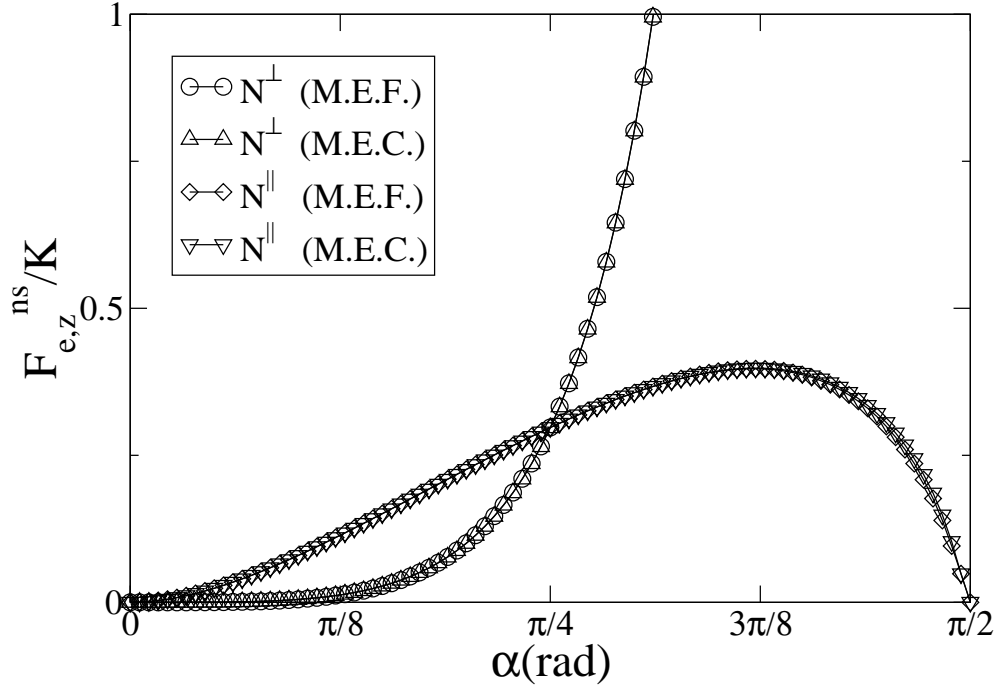


Figura 5.6: Gráfica de $F_{e,z}^{ns}/K$ frente a α para las texturas N^\perp y N^\parallel , usando el método de los elementos finitos (M.E.F.) y el método de los elementos de contorno (M.E.C.).

En la Figura 5.9 se puede apreciar el excelente acuerdo que existe entre la predicción teórica de $B_e(\alpha) = F_{e,z} - \mathcal{K}_m(\alpha) \ln L/\xi_0$ y los resultados obtenidos de forma numérica, excepto para valores cercanos a $\alpha = \pi/2$. Esto es debido a imprecisiones de tipo numérico en el cálculo de $F_{e,z}^{ns}$, dado que éste diverge para la textura perpendicular, o se anula para la paralela en ese límite.

5.4.2. Comparación con los resultados del modelo de Landau-de Gennes

Finalmente, queremos comparar los resultados obtenidos con nuestro método con aquéllos obtenidos con el modelo de LdG. De la Ref. [65] es conocida la existencia de una dependencia respecto del valor del anclaje en las contribuciones subdominantes a la densidad de energía libre superficial. No obstante, como ya hemos visto, dicha dependencia no proviene de las regiones alejadas de los defectos, que tan sólo muestran una dependencia respecto del ángulo α . De lo que se deduce que ha de ser de las regiones cercanas a las cúspides del sustrato. Para ello, ajustamos los resultados obtenidos con el modelo de

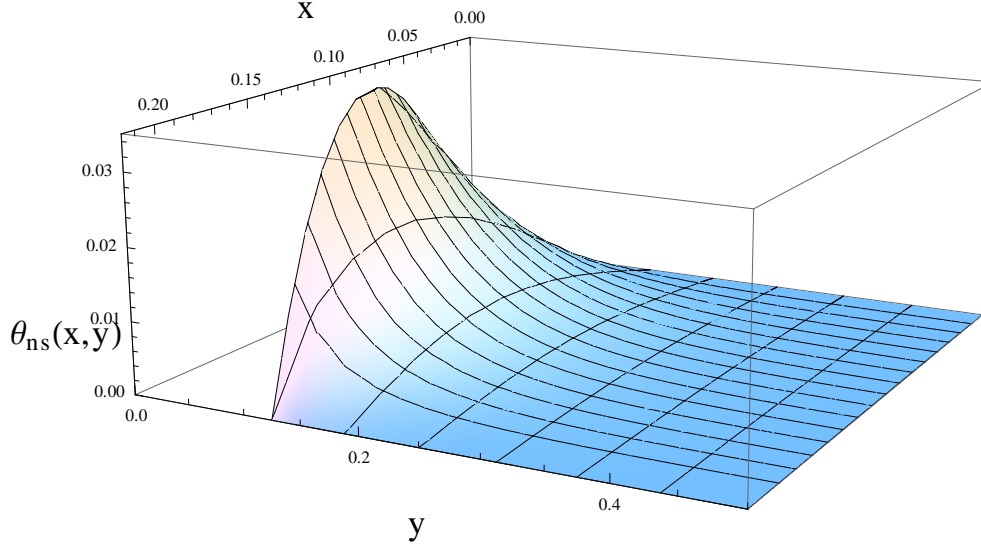


Figura 5.7: Gráfica de θ_{ns} frente a x y a y obtenida mediante el método de los elementos finitos para $\alpha = \pi/6$ y $L = 0.25$. Para que resulte más claro, sólo está representada la mitad de la región de minimización $0 < x < L \cos \alpha$.

LdG a la siguiente expresión:

$$F_{n,z} = 2L \frac{\sigma_{ns}}{\cos \alpha} + \mathcal{K}_m(\alpha) \ln \frac{L}{\xi_0} + B_e + F_{n,z} \equiv 2L \frac{\sigma_{ns}}{\cos \alpha} + \mathcal{K}_m(\alpha) \ln \frac{L}{\xi_0} + B(w, \alpha) \quad (5.29)$$

donde σ_{ns} es el B_e la calculamos usando el modelo de FO y $F_{n,z}$ ha sido evaluado en el Capítulo anterior. Consideraremos los resultados obtenidos usando el modelo de LdG. Allí se consideraba un nemático en equilibrio con una fase isotrópica y con las condiciones $\kappa = 2$ y un rango de valores de anclaje $0.1 < w < 1.5$. Por consiguiente, estamos considerando sustratos con longitudes de extrapolación entre ξ y 10ξ . Estos valores son menores que los que aparecen en los experimentos, incluso para condiciones de anclaje fuerte (aunque bajo ciertas condiciones se pueden alcanzar). Por otro lado, el rango de valores de L , entre 16 y 96, es también más pequeño pero alcanzable en situaciones experimentales. El rango escogido, lo es tanto por limitaciones de tipo computacional, como por problemas con el procedimiento numérico que fueron observados para valores altos de L . El rango de valores de w se eli-

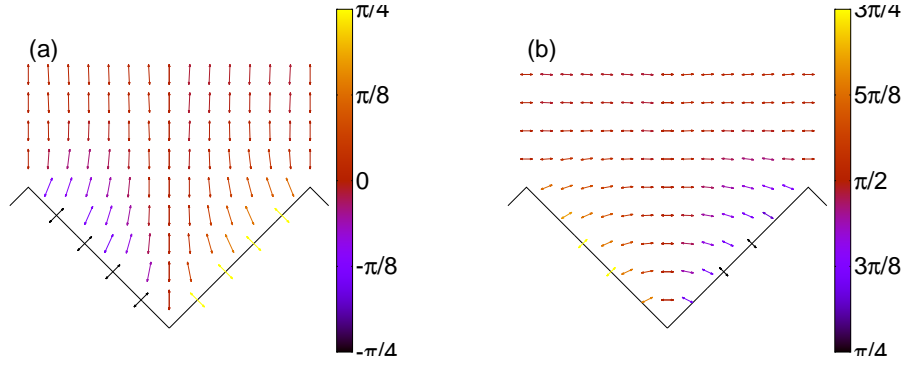


Figura 5.8: Texturas en coexistencia ($\alpha = \pi/4$) para el sustrato triangular: (a) textura N^\perp , (b) textura N^\parallel . Las flechas denotan la orientación del director nemático local, mientras que el código de color se refiere al campo de orientaciones θ .

gió para que cubriera los valores de anclaje típicos para los cuales el fenómeno de mojado y los relacionados con el mismo en sustratos estructurados son observados en nuestro modelo [23, 25, 39, 98]. En la Figura 5.10 se muestra la comparación entre el resultado de la Fig. 6 de [65] ($\tau = 1$, $\kappa = 2$) y los calculados por nosotros para $\alpha = \pi/6$ (textura perpendicular) y $\alpha = \pi/3$ (textura paralela). Para valores de $w > 0.5$ la coincidencia es buena para los valores de L usados, aunque nuestros resultados sobreestiman ligeramente aquéllos. Además, para valores pequeños del anclaje, las curvas obtenidas usando el funcional de LdG convergen hacia nuestras predicciones cuando L crece, por lo que nuestra aproximación es acertada incluso para valores moderadamente grandes de L , a pesar de todas las suposiciones implicadas. Estos resultados demuestran que nuestro marco teórico es, entonces, una alternativa menos costosa computacionalmente hablando, cuando $wL > 1$, a la minimización del funcional de LdG.

5.4.3. Comentarios finales

Hasta ahora hemos usado la aproximación de una constante y hemos obtenido entre otros resultados que hay una transición de fase de la textura perpendicular a la paralela para $\alpha = \frac{\pi}{4}$. Sin embargo, el valor de α en la transición se puede alterar de dos formas. En la primera, las contribuciones de los núcleos $F_{n,z}$ asociada a defectos en los vértices son distintas, en principio, entre ambas texturas. Estas contribuciones variarán la transición (desde $\alpha = \pi/4$) en una cantidad pequeña, dado que $F_{n,z} \ll F_{e,z} \sim K \ln \lambda / \xi_0$ para valores altos de λ . En la discusión anterior supusimos que las constantes elásticas de *splay* y *bend* eran iguales, de acuerdo con el hecho experimental

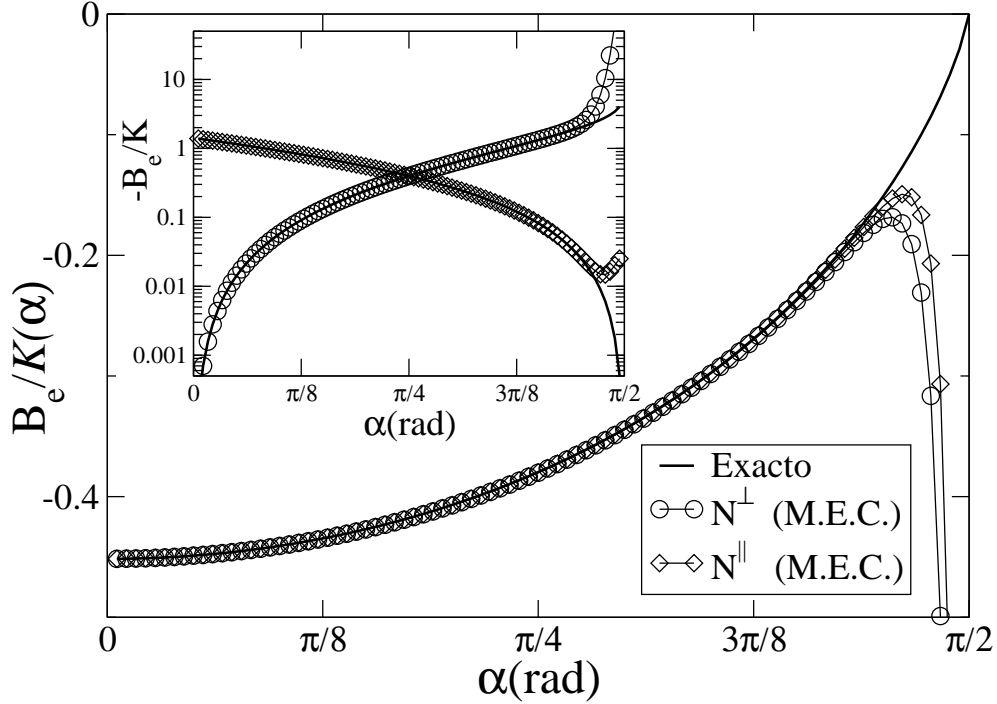


Figura 5.9: Gráfica de $B_e/K_m(\alpha)$ frente a α . La línea ancha y continua corresponde a la expresión exacta, y los símbolos corresponden a la estimación hecha a partir de los resultados numéricos para $F_{e,z}^{ns}$ (para el método de los elementos de contorno): círculos para la textura N^\perp y rombos para la textura N^\parallel . Recuadro: gráfica de $-B_e/K$ frente a α . Los símbolos tienen las mismas correspondencias que en la gráfica mayor.

de que $K_3/K_1 - 1$ es pequeño para cristales líquidos como el 5CB, cerca de la transición de fase isotropo-nemático. Para estimar el efecto de la anisotropía elástica en la transición de anclaje, se puede hacer una teoría perturbativa tomando como punto de partida el modelo de aproximación de una constante [47]. El primer orden en $K_3/K_1 - 1$ se obtiene usando la ecuación (5.3):

$$\frac{K_3 - K_1}{2} \int_{\mathcal{A}} dx dy (\mathbf{n}_0 \cdot \nabla \theta_0)^2 \quad (5.30)$$

donde θ_0 es el campo de orientaciones nemático para $K_1 = K_3$ y $\mathbf{n}_0 = (-\sin \theta_0, \cos \theta_0, 0)$. La contribución principal surge en las cercanías de los vértices, lo cual lleva a un término adicional que es proporcional a $(K_3 - K_1) \ln \lambda/\xi_0$. No daremos una expresión explícita para esta corrección en primer orden, la cual implica que la transición de anclaje se vea alterada en el modo siguiente: $\alpha > \pi/4$ si $K_3 > K_1$, y por debajo $\pi/4$ en otro caso. Físicamente esto se debe al hecho de que las distorsiones elásticas en la textura

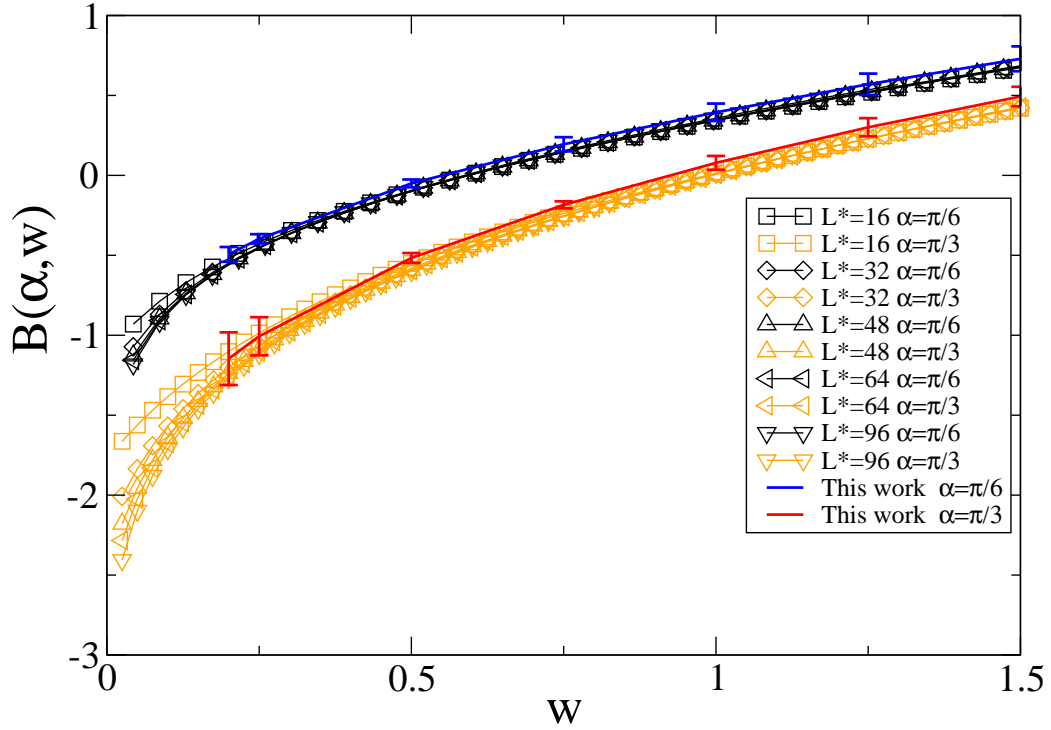


Figura 5.10: Comparación entre los valores de $B(\alpha, w)$ obtenidos mediante la minimización del funcional del modelo de LdG [65] y los resultados obtenidos en la Tesis. Símbolos correspondientes a $B(\alpha, w)$ obtenidos mediante la minimización del funcional del modelo de LdG para distintos valores de L y $\alpha = \pi/6$ y para la textura N^\perp (símbolos en negrita) y $\alpha = \pi/3$ para la textura N^\parallel (símbolos naranja o gris claro). La línea azul (negrita) ancha y la línea roja (gris oscuro) con barras de error corresponden a las predicciones de hechas en la tesis para $\alpha = \pi/6$ y $\pi/3$, respectivamente.

N^\perp son principalmente de *splay*, en tanto que la distorsión de *bend* domina en la textura N^\parallel (Figura 3 de [24]).

Para finalizar, N^\perp y N^\parallel no son las únicas texturas posibles en este sustrato. Como ya se ha dicho, las cargas topológicas efectivas asociadas con defectos en vértices pueden ser expresadas como $I_0 + m\pi/\Delta\phi$, donde I_0 es un posible valor de la carga topológica y m es un entero. Por lo tanto, hay un número infinito de (pares) de cargas topológicas I^b y I^t , dado $I_m^b = -\alpha/(\pi/2 - \alpha) + m\pi/(\pi - 2\alpha)$ y $I_{m'}^t = \alpha/(\pi/2 + \alpha) + m'\pi/(\pi + 2\alpha)$ y la periodicidad de θ impone que $m' = -m$. Esta condición se obtiene imponiendo que (ver la Figura 5.11) $\alpha + m'\pi = \alpha - m\pi$ (o igualando los valores de θ sobre cualquier par de segmentos paralelos). Las condiciones de contorno

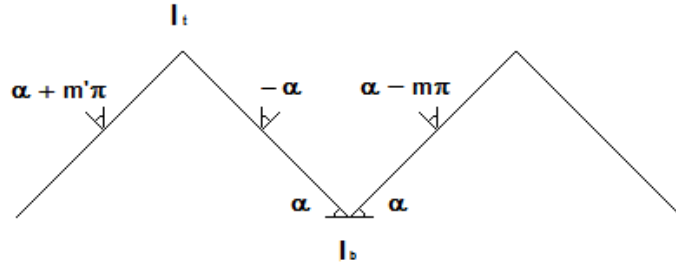


Figura 5.11: Carácter periódico de θ sobre el sustrato triangular.

sobre θ son entonces $\theta = \alpha - m\pi$ de izquierda a derecha en los segmentos de pendiente positiva, y $\theta = -\alpha$ en los segmentos de pendiente negativa. El valor de campo lejano α_∞ es un promedio de estos, $\alpha_\infty = m\pi/2$, el cual es el valor de θ a lo largo de las líneas verticales que emergen de los vértices del sustrato. Para los estados con $m \neq 0, +1$, la energía libre elástica puede obtenerse de forma completamente análoga usando la transformación de Schwarz-Christoffel ya usada en los casos N^\perp y N^\parallel , llevando a una contribución elástica para la energía libre dada por la ecuación (5.23), con \mathcal{K}_m

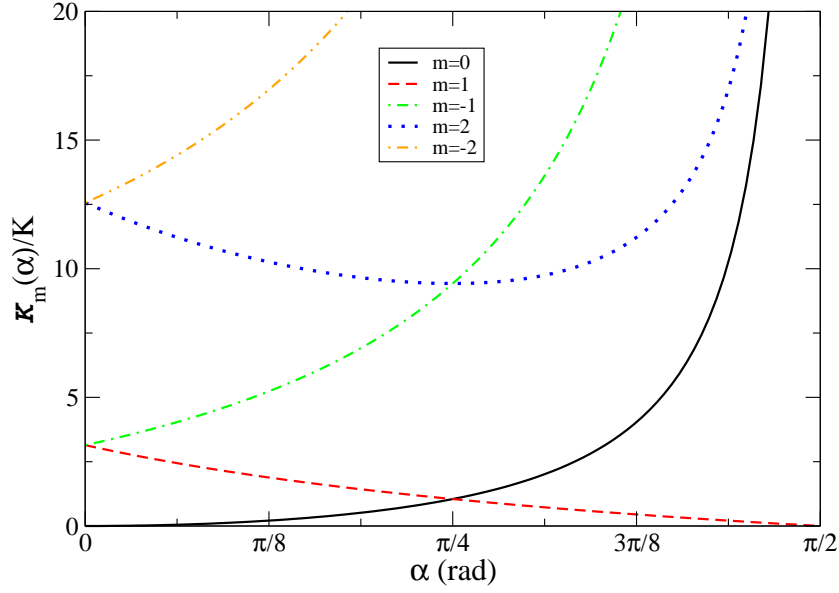


Figura 5.12: Representación de \mathcal{K}_m/K como función de α para distintos valores de m .

definida como:

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_m(\alpha) &= \frac{K}{2} \left[(I_m^b)^2 (\pi - 2\alpha) + (I_{-m}^t)^2 (\pi + 2\alpha) \right] \\ &= \frac{K\pi}{\left(\frac{\pi}{2}\right)^2 - \alpha^2} \left(m\frac{\pi}{2} - \alpha \right)^2 = \mathcal{K}_0(\alpha) \left(\frac{m\pi}{2\alpha} - 1 \right)^2 \end{aligned} \quad (5.31)$$

Las figura 5.12 muestra \mathcal{K}_m como función de α . Las curvas más bajas, con $m = 0$ y $m = +1$, corresponden a las texturas N^\perp y N^\parallel , respectivamente. Las otras curvas muestran estados de energía más elevados y, por lo tanto, estos son descartados en el equilibrio. Un comportamiento similar se encuentra en cuñas aisladas [106].

5.5. Sustrato cuadrado

A continuación tratamos el sustrato cuadrado, que está formado por infinitos bloques de anchura y altura l_1 y h , respectivamente a una distancia l_2 , como se muestra en la Figura 5.4(b). La periodicidad del sustrato es $\lambda = l_1 + l_2$. Al igual que en el caso del sustrato triangular, la presencia de vértices en el sustrato provoca la aparición de singularidades similares a defectos en sus vértices.

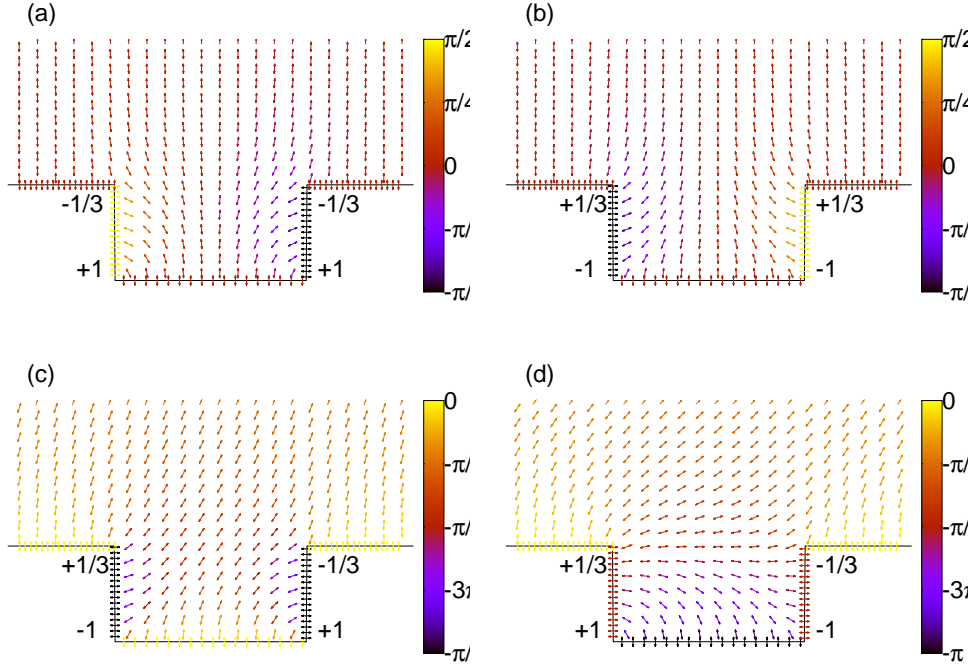


Figura 5.13: Texturas típicas en un sustrato cuadrado ($h/l_2 = 0.5$, $l_1/l_2 = 1$): (a) textura N_1^\perp , (b) textura N_2^\perp , (c) textura N_1^o y textura N_2^o . Las flechas señalan la orientación local del director nemático y el código de colores indica la orientación del campo θ .

A partir de consideraciones puramente geométricas, las cargas topológicas asociadas con los vértices superiores (y, por lo tanto, con ángulos de apertura $3\pi/2$), I_1^t e I_2^t , valdrán $+1/3$ ó $-1/3$, y las cargas asociadas con los vértices inferiores (y, por lo tanto con ángulos de apertura $\pi/2$), I_1^b y I_2^b , valdrán $+1$ ó -1 . Al igual que en el sustrato triangular, no toda combinación de cargas es posible debido a las restricciones de que impone la periodicidad [25, 27]. Para asegurar la periodicidad ha de haber dos cargas topológicas positivas (siendo las otras dos negativas). Aunque otros valores de cargas son posibles, estos dan valores de energía libre elástica mucho mayores, al igual que en el caso triangular y no son relevantes en el equilibrio. Por lo que tenemos cuatro estados o texturas independientes: N_1^\perp , donde $I_1^t = I_2^t = +1/3$ y $I_1^b = I_2^b = -1$; N_2^\perp , con $I_1^t = I_2^t = -1/3$ y $I_1^b = I_2^b = +1$; N_1^o con $I_1^t = +1/3$, $I_1^b = -1$, $I_2^t = -1/3$ y $I_2^b = +1$ y, finalmente, N_2^o con $I_1^t = +1/3$, $I_1^b = +1$, $I_2^t = -1/3$ y $I_2^b = -1$. Los estados nemáticos obtenidos mediante minimización numérica, descritos en la sección anterior, se muestran en la Figura 5.13. Hay que tener en cuenta que ambos, N_1^\perp y N_2^\perp , son simétricos

bajo una simetría especular, mientras que N_1^o y N_2^o son asimétricos. Por lo tanto, para los últimos hay otras dos texturas equivalentes relacionadas por una simetría especular. Respecto al anclaje en volumen, los estados simétricos son homeotrópicos, por lo tanto, el director nemático está orientado a lo largo del eje y muy lejos del sustrato. La textura asimétrica, sin embargo, muestra un anclaje oblicuo en el nemático. El ángulo α_∞ , que indica la orientación del nemático en el campo lejano de la textura N_1^o , depende de h/l_2 y l_1/l_2 . Para un valor dado de l_1/l_2 , α_∞ crece monótonamente con h/l_2 desde cero y se allana para valores altos de h para $h/l_2 \gtrsim 1$. El valor asintótico de α_∞ para grandes valores de h/l_2 decrece cuando l_1/l_2 crece, siendo casi proporcional a $l_1/(l_1 + l_2)$ para valores altos de l_1 . Por lo tanto, bloques estrechos llevan a valores de $\alpha_\infty \approx \pi/2$, en tanto que canales estrechos llevan a casi un anclaje homeotrópico. Nuestros datos numéricos indican que α_∞ satisfacen, aproximadamente, $\alpha(h/l_2; l_1/l_2) \approx \alpha_\infty(\infty; l_1/l_2) \chi(h/l_2)$ (ver el recuadro de la Figura 5.13). La existencia de un allanamiento en α_∞ para valores grandes de h se puede explicar teniendo en cuenta que el director nemático en la región entre bloques a alturas tales que $y \lesssim h - l_2$ (siempre y cuando $h \gg l_2$) sea casi el mismo que en un pozo rectangular [106]. Esta solución se vuelve casi paralela al eje x para $l_2 \lesssim y - l_2$. En este caso, la dependencia en h es irrelevante cuando $h \gtrsim l_2$, llevando al mismo campo de orientaciones sobre los bloques del sustrato. Por otra parte, el valor de $\alpha_\infty(\infty; l_1/l_2)$ decrece cuando l_1/l_2 crece, porque el anclaje final es el resultado de la competición entre el anclaje homeotrópico que se ve favorecido sobre los bloques y el planar que se ve favorecido en los pozos rectangulares.

5.5.1. Evaluación de la energía libre y diagrama de fases

La textura de equilibrio para cada sustrato es aquélla que minimiza la energía libre.

Como se consideró para el sustrato triangular, tenemos que considerar un término, de origen elástico, además de la contribución de los núcleos de los defectos correspondientes a las singularidades correspondientes a los vértices, para obtener la energía libre por unidad de longitud a lo largo del eje z y período a lo largo del eje x . Primero, analizamos la contribución elástica, que depende de l_1 , l_2 y h a través de dos razones independientes: h/l_2 y l_1/l_2 ó, lo que es lo mismo, la rugosidad $r = 1 + 2h/(l_1 + l_2)$ y l_1/l_2 [25]. En general, este problema hay que tratarlo de manera numérica. Tal y como se ha descrito anteriormente, descomponemos el campo de orientaciones en una contribución singular asociada a las aristas, y una contribución no singular.

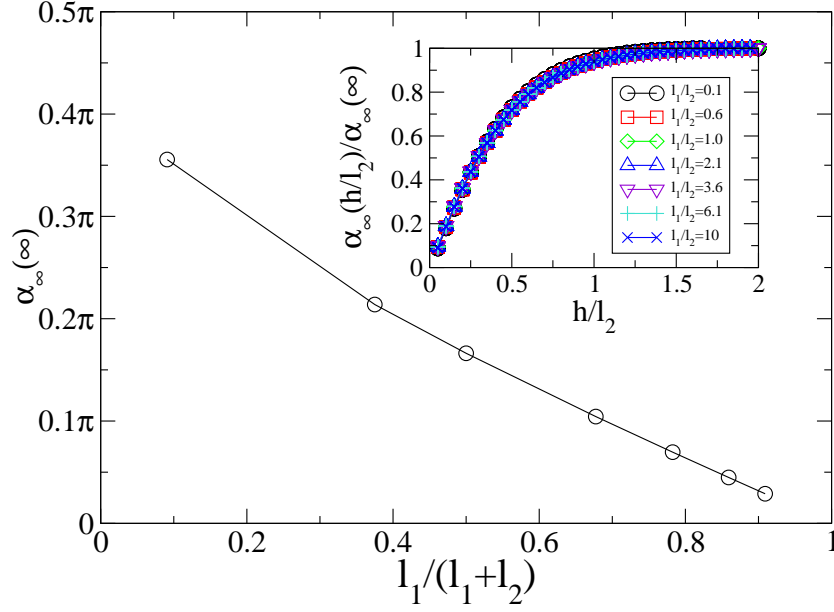


Figura 5.14: Representación de la orientación asintótica en el campo lejano $\alpha_\infty(h/l_2 \rightarrow \infty)$ como función de l_1/l_2 . Inset: representación de la razón $\alpha_\infty(h/l_2; l_1/l_2)/\alpha_\infty(\infty; l_1/l_2)$ como función de h/l_2 para $l_1/l_2 = 0.1$ (círculos), 0.6 (cuadrados), 1.0 (rombos), 2.1 (triángulos hacia arriba), 3.6 (triángulos hacia abajo), 6.1 (cruces) and 10 (aspas).

De manera análoga al caso del sustrato triangular, para este sustrato también tenemos una expresión analítica para la contribución a la energía singular, cuya expresión es:

$$\begin{aligned}
 F_{e,z}^s &= \frac{2\pi}{3} K \ln \frac{h}{\xi_0} \\
 &- \frac{2\pi}{3} K \ln(qh) + \frac{K\pi}{4} qh(I_2^t + I_1^b)(I_2^b + I_1^t) \\
 &- \frac{K\pi}{2} (I_2^t I_2^b + I_1^t I_1^b) \ln(2(\cosh(qh) - 1)) \\
 &- \frac{K\pi}{2} (I_1^t I_2^t + I_1^b I_2^b) \ln(2(\cosh(qh) - \cos(ql_1))) \\
 &- \frac{K\pi}{4} (3I_1^b I_2^t + I_1^t I_2^b) \ln(2(1 - \cos(ql_1))) \\
 &= \frac{2\pi}{3} K \ln \left(\frac{h}{\xi_0} \right) + B_e
 \end{aligned} \tag{5.32}$$

de donde se ve que el término dominante en λ debido a los vértices del sustrato es igual para todas las texturas. Por lo tanto, este término será irrelevante

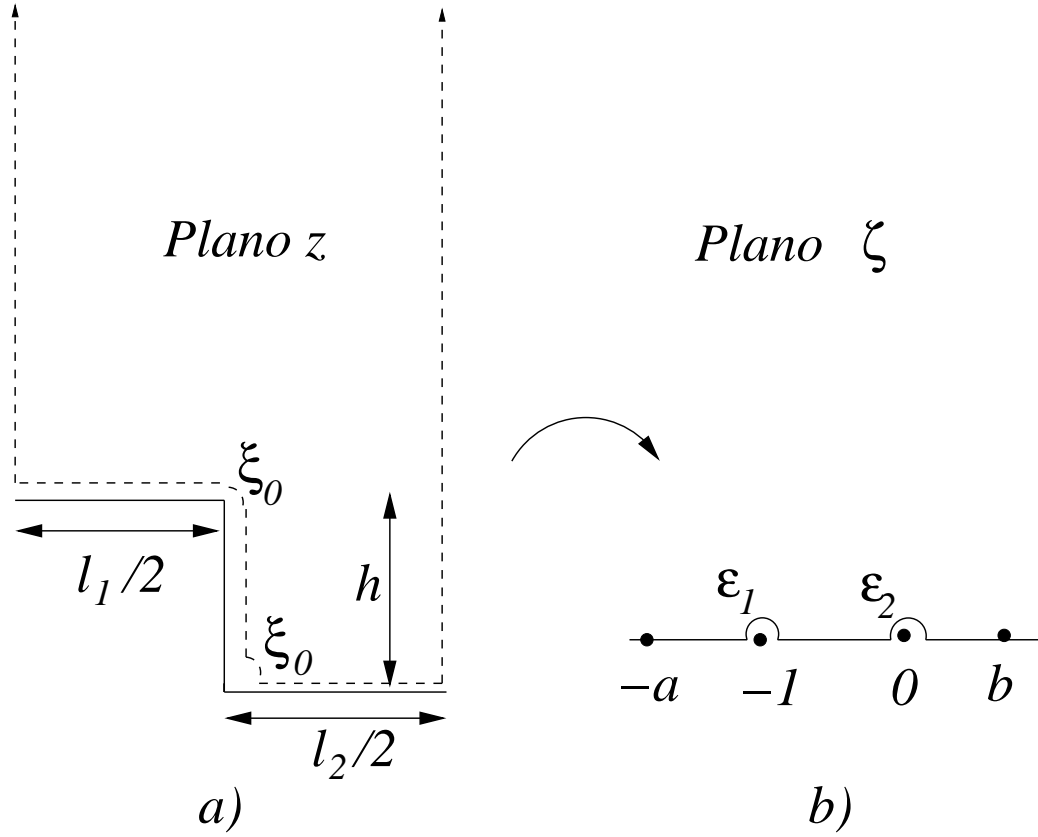


Figura 5.15: Panel izquierdo: Región de minimización para el cálculo de la energía libre elástica. La línea continua corresponde al sustrato y la discontinua a la frontera del dominio donde el campo de orientaciones θ se calcula. Panel derecho: Transformación de la región de minimización bajo la transformación de Schwarz-Christoffel.

a la hora de identificar qué textura es la de equilibrio para un sustrato especificado. Por otro lado, la contribución no singular debe obtenerse de manera numérica. Sin embargo, para el caso de las texturas simétricas, es posible obtener de manera analítica la energía libre elástica a partir de la transformación de Schwarz-Christoffel. Para ello primero hay que notar que, debido a la simetría de la textura, podemos evaluar la energía libre elástica en el dominio mostrado en la Figura 5.15(a), que corresponde a la mitad de un período del sustrato. La frontera del dominio sigue el contorno del sustrato excepto en las cercanías de los vértices, donde estos se rodean por arcos de circunferencia de radio ξ_0 . Los laterales parten del sustrato y continúan al infinito. Situamos el origen en el vértice más bajo, por lo que el más alto está situado en $(0, h)$. En la frontera del dominio imponemos $\theta = 0$ excepto

para el segmento vertical que une ambos vértices, donde podemos imponer tanto $\theta = \pi/2$ como $\theta = -\pi/2$ (dependiendo del estado simétrico considerado). Transformamos el dominio en el plano z en la mitad superior del plano ζ usando la siguiente transformación de Schwarz-Christoffel:

$$z = C \int \frac{\sqrt{\zeta+1}d\zeta}{\sqrt{\zeta+a}\sqrt{\zeta}\sqrt{\zeta-b}} + C' \quad (5.33)$$

$$= C' + \frac{2C}{\sqrt{a+b}} \left[(1+b)F\left(\gamma \left| \frac{a(1+b)}{a+b} \right. \right) - b\Pi\left(\frac{a}{a+b}; \gamma \left| \frac{a(1+b)}{a+b} \right. \right) \right] \quad (5.34)$$

$$\text{with } \gamma = \arcsin \left[\text{sign} \left(\frac{\zeta}{\zeta-b} \right) \sqrt{\frac{(a+b)\zeta}{a(\zeta-b)}} \right]$$

donde C y C' son constantes complejas, $a > 1$ y $b > 0$ números reales y $F(z|m)$ y $\Pi(n; z|m)$ son las integrales elípticas de primer y tercer tipo, respectivamente. Los puntos $-l_1/2 + ih$, ih , 0 y $l_2/2$ en el plano z se han transformado en los puntos $-a$, -1 , 0 y b , respectivamente. Estas condiciones fijan los valores de C , C' , a y b . En particular, dado que $F(0|m) = \Pi(n; 0|m) = 0$, se tiene que $C' = 0$. Por otro lado, la parte real de la Ec. (5.34) diverge en la forma $\zeta \rightarrow \pm\infty$, pero la parte imaginaria tiene valores finitos que difieren en πC . En consecuencia, $C = i(l_1 + l_2)/2\pi$. Finalmente, los valores de a y b están fijados por haber hecho corresponder $-l_1/2 + ih$ con $-a$ en el plano ζ . Esto lleva a las condiciones:

$$\frac{h}{l_1 + l_2} = \frac{1}{\pi\sqrt{a+b}} \Re \left[(1+b)K\left(\frac{a(1+b)}{a+b}\right) + b\Pi\left(\frac{a}{a+b} \left| \frac{a(1+b)}{a+b} \right. \right) \right] \quad (5.35)$$

$$\frac{l_1}{l_1 + l_2} = \frac{1}{\pi\sqrt{a+b}} \Im \left[(1+b)K\left(\frac{a(1+b)}{a+b}\right) + b\Pi\left(\frac{a}{a+b} \left| \frac{a(1+b)}{a+b} \right. \right) \right] \quad (5.36)$$

donde $\Re(z)$ y $\Im(z)$ son las partes real e imaginaria de z , respectivamente, y $K(m)$ y $\Pi(n|m)$ son las integrales elípticas completas de primer y tercer tipo, respectivamente. Los valores de a y b tienen que ser obtenidos numéricamente usando esas condiciones para valores dados de $h/(l_1 + l_2)$ y $l_1/(l_1 + l_2)$.

Con el fin de obtener el campo orientacional θ , resolvemos la ecuación de Laplace en la mitad superior del plano ζ , con el eje real como frontera, excepto en las cercanías de -1 y 0 , que se circunvalan por arcos de circunferencia de radio ϵ_1 y ϵ_2 , respectivamente. Las condiciones de contorno son $\tilde{\theta} = 0$ para $\zeta < -1 - \epsilon_1$ y $\zeta > \epsilon_2$, y $\pm\pi/2$ for $-1 + \epsilon_1 \leq z \leq -\epsilon_2$. La solución es:

$$\tilde{\theta}(\zeta) = \pm \frac{1}{2} \left[\arctan \left(\frac{\tilde{y}}{\tilde{x}} \right) - \arctan \left(\frac{\tilde{y}}{\tilde{x} + 1} \right) \right] \quad (5.37)$$

donde $\zeta = \tilde{x} + i\tilde{y}$. El campo orientacional en el dominio original es $\theta(x, y) = \tilde{\theta}(\zeta(z))$, donde $z = x + iy$. Por lo tanto, la energía libre por unidad de longitud a lo largo del eje z y período a lo largo del eje x es

$$\begin{aligned} K \int dx dy |\nabla \theta|^2 &= K \int d\tilde{x} d\tilde{y} |\nabla' \tilde{\theta}|^2 \\ &= \mp \frac{K\pi}{2} \int_{-1+\epsilon_1}^{-\epsilon_2} \left(\frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial \tilde{y}} \right) d\tilde{x} = -\frac{K\pi}{4} \ln(\epsilon_1 \epsilon_2) \end{aligned} \quad (5.38)$$

Podemos usar la ecuación (5.33) para relacionar ϵ_1 y ϵ_2 con ξ_0 [27], llevando a:

$$\epsilon_1 = \left(3\pi \frac{\xi_0}{l_1 + l_2} \sqrt{a-1} \sqrt{b+1} \right)^{2/3} \quad (5.39)$$

$$\epsilon_2 = \left(\pi \frac{\xi_0}{l_1 + l_2} \sqrt{ab} \right)^2 \quad (5.40)$$

Por consiguiente, la ecuación de la energía libre Ec. (5.38) puede ser reescrita como:

$$\frac{2\pi K}{3} \ln \frac{l_1 + l_2}{\xi_0} - \frac{K\pi}{6} \ln \left(3\pi^4 \sqrt{a-1} \sqrt{b+1} (ab)^{3/2} \right) \quad (5.41)$$

Tener en cuenta que esta expresión sólo depende de las características geométricas del sustrato y no de las condiciones de contorno que determinan la textura nemática simétrica. Por esto, ambas texturas simétricas tienen exactamente la misma contribución elástica a la energía libre. Esto es coherente con los resultados obtenidos para el caso escalón aislado [106], que correspondería a nuestro caso en el límite $l_1 \rightarrow \infty$ y $l_2 \rightarrow \infty$. Una forma sencilla de explicar este hecho es que las texturas simétricas sobre un mismo dominio satisfacen condiciones de contorno opuestas. Por tanto, las soluciones de la ecuación de Laplace en el dominio deben ser también opuestas, por la unicidad de la solución y porque si $\theta(\mathbf{r})$ es solución, también lo será $-\theta(\mathbf{r})$. En consecuencia, en cada contorno tanto θ como su derivada normal serán opuestas para las

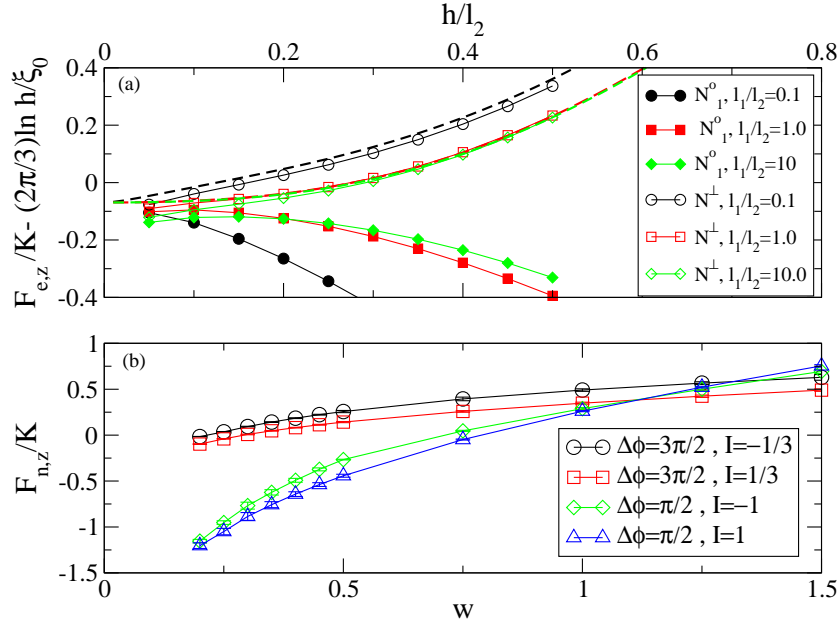


Figura 5.16: Panel superior: Representación de la contribución subdominante a la energía libre interfacial frente a h/l_2 correspondiente a N_i^\perp (símbolos huecos) y N_1^o (símbolos rellenos) para $l_1/l_2 = 0.1$ (círculos), 1 (cuadrados) y 10 (rombos). Panel inferior: representación de la contribución de un núcleo como función del anclaje w para vértices de ángulo de apertura $\Delta\phi$ y cargas topológicas: $\Delta\phi = 3\pi/2$ y $I = -1/3$ (círculos), $\Delta\phi = 3\pi/2$ y $I = +1/3$ (cuadrados), $\Delta\phi = \pi/2$ y $I = -1$ (rombos) y $\Delta\phi = \pi/2$ y $I = 1$ (triángulos).

dos texturas simétricas, de donde la energía elástica debe ser la misma en ambos casos.

Nuestros cálculos muestran que la textura N_2^o siempre corresponde a una energía libre mayor que otras texturas, por lo que puede descartarse de la discusión. La Figura 5.13 muestra esto mismo, dado que en ella puede apreciarse que las distorsiones en el campo director nemático son mayores en la textura N_2^o que en las otras. Los resultados numéricos se ajustan prácticamente de forma exacta a los resultados analíticos, constituyendo, de este modo, una comprobación rigurosa de la precisión de los resultados numéricos. Usando argumentos puramente elásticos, podemos predecir que N_1^o es el estado de menor energía libre para el todo sustrato cuadrado, tal y como se muestra en la Figura 5.16(a). Sin embargo, las energías libres de las texturas simétrica y antisimétrica se aproximan la una a la otra para valores pequeños de la rugosidad y, por lo tanto, la contribución de los núcleos de los vértices a la energía libre sería la que estabilizara la textura simétrica frente a la antisimétrica. En

la Figura 5.16(b) representamos la contribución de los núcleos asociada a las distintas cargas, obtenidos mediante el modelo de LdG en condiciones de coexistencia nemático-isótropo, tal y como se describió en el Capítulo anterior, teniendo en cuenta también ambos signos, así como la contribución total para cada textura nemática. Hay que tener en cuenta que la contribución total de los núcleos en el caso de un estado superficial correspondiente a una textura nemática es justamente la suma de las contribuciones asociadas a cada defecto aislado, sea cual sea la geometría del sustrato. Esta contribución rompe la degeneración en la energía libre de las texturas simétricas, encontrándose favorecida, por tener una menor energía, la textura N_2^\perp para valores pequeños y grandes de w y si no, la textura N_1^\perp . La contribución de los núcleos correspondiente a la textura N_1^o es siempre mayor que aquella asociada a la textura simétrica de menor energía libre, dado que la contribución de los núcleos para la textura antisimétrica es el promedio de los valores de las texturas simétricas. Por ello, si la contribución de los núcleos de la configuración antisimétrica excede la diferencia de las energías elásticas entre las texturas simétrica y las texturas N_1^o , el estado simétrico correspondiente puede ser el más estable. La Figura 5.16 representa el diagrama de fases del sustrato cuadrado. Para grandes valores de la rugosidad, el estado antisimétrico es la fase estable. Al reducir la rugosidad, aparece la transición a un estado simétrico. Esto se observa en resultados experimentales [60] y en resultados numéricos obtenidos usando el modelo de Landau-de Gennes [25]. Para valores o bajos, o altos del anclaje w , el estado simétrico es N_2^\perp , en tanto que para valores intermedios de w es N_1^\perp . También se observa un fenómeno de reentrada para valores intermedios de w . Las fronteras entre fases se trasladan a valores más altos de h/l_2 y l_1/l_2 , pero saturan para $h/l_2 \gtrsim 1$. Finalmente, hacemos un breve comentario a propósito del efecto que aparece debido a la pequeña anisotropía en las constantes elásticas. Tal y como ya se dijo en el caso del sustrato triangular, el principal efecto de la anisotropía es la aparición de un salto en el valor de la contribución principal de la energía libre elástica. Por lo tanto, si λ/ξ_0 es grande, entonces la textura N_1^\perp (N_2^\perp) se ve favorecida cuando $K_3 > K_1$ ($K_3 < K_1$), respectivamente. Comparado con el sustrato triangular, las contribuciones principales son de nuevo idénticas para las tres texturas nemáticas en el sustrato cuadrado donde los bloques presentan un anclaje oblicuo en los laterales. Sin embargo, si $|K_3/K_1 - 1| \ln(\lambda/\xi_0)$ es del orden de la contribución subdominante cuando $K_1 = K_3$, entonces ésta es otra contribución a incluir en la cuenta cuando se calcula el diagrama de fases.

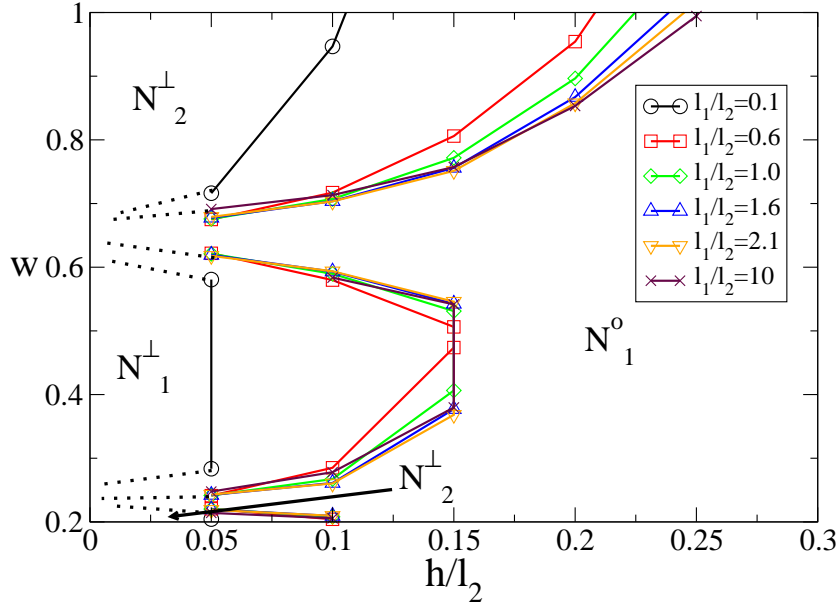


Figura 5.17: Diagrama de fases para el sustrato cuadrado en términos de h/l_2 y del anclaje w para $l_1/l_2 = 0.1$ (círculos), 0.6 (cuadrados), 1.0 (rombos), 1.6 (triángulos hacia arriba), 2.1 (triángulos hacia abajo) y 10.0 (aspas). Las líneas son guías para facilitar la visión, ilustrando las líneas punteadas la continuidad de la coexistencia para valores pequeños de h .

5.5.2. Efecto de la anisotropía de las constantes elásticas $K_1 \neq K_3$

Se puede realizar un cálculo perturbativo para una estimación en primer orden de la corrección a los valores de energía elástica F_e (sin contar la que procede de los núcleos de los defectos, F_n) de los estados que se han calculado bajo la aproximación de una constante ($K_1 = K_3 = K$). Para ello, partamos de la expresión obtenida en la Ref. [47] para el valor de la energía elástica hasta el primer orden perturbativo:

$$F_{e,z}^1 = F_{e,z}^0 + \frac{1}{2} K_1 Q (2 \nabla \theta_0 \cdot \nabla \theta_1 + (\mathbf{n}_0 \cdot \nabla \theta_0)^2) \quad (5.42)$$

donde $F_{e,z}^0$ es el valor de la energía elástica por periodo y unidad de longitud en el eje Z para $K_1 = K_3$, luego es conocida, $Q = K_3/K_1 - 1$ que es el parámetro perturbativo, θ_0 es el campo orientacional total para $K_1 = K_3$, luego es conocido, θ_1 es la corrección de primer orden del campo orientacional total y \mathbf{n}_0 es el vector director nemático en cada punto para $K_1 = K_3$, que también es conocido. La contribución a la energía elástica del término

$2\nabla\theta_0 \cdot \nabla\theta_1$ es nula, por lo que este término es ignorable. Esto se puede comprobar de la siguiente manera. Primero reexpresemos el término de la forma

$$2\nabla\theta_0 \cdot \nabla\theta_1 = 2(\nabla \cdot (\theta_1 \nabla\theta_0) - \theta_1 \nabla^2\theta_0) \quad (5.43)$$

Debido a que θ_0 satisface la ecuación de Laplace, el término $\theta_1 \nabla^2\theta_0 = 0$, luego queda $2\nabla\theta_0 \cdot \nabla\theta_1 = 2\nabla \cdot (\theta_1 \nabla\theta_0)$. Calculemos la integral del miembro de la derecha y usemos el teorema de la divergencia

$$\int_R 2\nabla \cdot (\theta_1 \nabla\theta_0) d\mathbf{r} = \int_S 2\theta_1(\boldsymbol{\nu} \cdot \nabla\theta_0) d\mathbf{s} \quad (5.44)$$

luego

$$\int_R 2\nabla\theta_0 \cdot \nabla\theta_1 = \int_S 2\theta_1(\boldsymbol{\nu} \cdot \nabla\theta_0) d\mathbf{s} \quad (5.45)$$

Sumemos ahora a esta integral la de $F_{e,z}^0$, que viene dada por la Ec. (5.11)

$$F_{e,z}^0 = \frac{K_1}{2} \int_S \theta_0(\boldsymbol{\nu} \cdot \nabla\theta_0) d\mathbf{s} \quad (5.46)$$

de manera que tengamos

$$\frac{K_1}{2} \int_S \theta_0(\boldsymbol{\nu} \cdot \nabla\theta_0) d\mathbf{s} + \frac{1}{2} K_1 Q \int_S 2\theta_1(\boldsymbol{\nu} \cdot \nabla\theta_0) d\mathbf{s} = \frac{K_1}{2} \int_S \theta_T(\boldsymbol{\nu} \cdot \nabla\theta_0) d\mathbf{s} \quad (5.47)$$

con $\theta_T = \theta_0 + Q\theta_1$. Ahora bien, estas son integrales de línea que se calculan sobre el contorno del sistema y las condiciones de contorno no han cambiado, luego se tiene que cumplir que sobre el contorno $\theta_T = \theta_0$, por lo que sobre el contorno $\theta_1 = 0$, luego

$$\frac{1}{2} K_1 Q \int_S 2\theta_1(\boldsymbol{\nu} \cdot \nabla\theta_0) d\mathbf{s} = 0 \quad (5.48)$$

Por tanto el término $2\nabla\theta_0 \cdot \nabla\theta_1$ no contribuye a la energía. De este modo sólo tenemos que tener en cuenta el término $(\mathbf{n}_0 \cdot \nabla\theta_0)^2$, para hacer el cálculo perturbativo. Sin embargo, no es sencillo calcular su contribución, puesto que su integral diverge cerca de los defectos, de forma logarítmica. Para ver dónde está el origen de dicha divergencia usemos $\theta = \theta_s + \theta_{ns}$. De este modo tenemos

$$(\mathbf{n}_0 \cdot \nabla\theta_0)^2 = (\mathbf{n}_0 \cdot \nabla\theta_{0,s})^2 + (\mathbf{n}_0 \cdot \nabla\theta_{0,ns})^2 + 2(\mathbf{n}_0 \cdot \nabla\theta_{0,s})(\mathbf{n}_0 \cdot \nabla\theta_{0,ns}) \quad (5.49)$$

Al hacer la integral de cada término del segundo miembro de esta expresión encontramos que, si $r \rightarrow \infty$

$$\int_R (\mathbf{n}_0 \cdot \nabla\theta_s)^2 d\mathbf{r} \propto \int_R \frac{dr}{r^2} r \rightarrow \infty \quad (5.50)$$

puesto que $(\nabla\theta_s)^2 \propto \frac{1}{r^2}$, en las cercanías de cada arista. En cambio, el resto de los términos son finitos, por lo que se pueden calcular en todo el sistema sin problemas. La integral de $(\mathbf{n}_0 \cdot \nabla\theta_{ns})^2$ es finita en todo el sistema, puesto que θ_{ns} es regular, pues con esa intención se definió. La integral de $2(\mathbf{n}_0 \cdot \nabla\theta_s)(\mathbf{n}_0 \cdot \nabla\theta_{ns})$, aunque aparezca un término en el que está el campo de orientaciones singular, porque

$$\int_R 2(\mathbf{n}_0 \cdot \nabla\theta_s)(\mathbf{n}_0 \cdot \nabla\theta_{ns})d\mathbf{r} \propto \int_R \frac{dr}{r} r(\mathbf{n}_0 \cdot \nabla\theta_{ns}) < \infty \quad (5.51)$$

Conociendo el origen de la divergencia, la idea entonces es extraer la divergencia en las cercanías de los defectos (hasta una distancia del orden de ξ_0), puesto que podemos dar una expresión formal estimativa de la misma (en términos de un logaritmo), para poder calcular en el resto del dominio el resto de la corrección, de manera que al final ésta quede expresada como la suma de un valor finito más una expresión logarítmica que recoja la divergencia. Para ello, vamos a tomar la Ec. (5.49) y restarle una cantidad ϵ , que recoja, entre otras cosas, la divergencia

$$\begin{aligned} (\mathbf{n}_0 \cdot \nabla\theta_0)^2 - (\mathbf{n}_0 \cdot \epsilon)^2 &= (\mathbf{n}_0 \cdot \nabla\theta_0 - \mathbf{n}_0 \cdot \epsilon)(\mathbf{n}_0 \cdot \nabla\theta_0 + \mathbf{n}_0 \cdot \epsilon) \\ &= (\mathbf{n}_0 \cdot (\nabla\theta_0 - \epsilon))(\mathbf{n}_0 \cdot (\nabla\theta_0 + \epsilon)) \end{aligned} \quad (5.52)$$

Lo mismo se puede hacer con $(\mathbf{n}_0 \cdot \nabla\theta_{0,s})^2$ en el segundo miembro de Ec. (5.49), quedando de la forma

$$(\mathbf{n}_0 \cdot \nabla\theta_{0,s})^2 - (\mathbf{n}_0 \cdot \epsilon)^2 = (\mathbf{n}_0 \cdot (\nabla\theta_{0,s} - \epsilon))(\mathbf{n}_0 \cdot (\nabla\theta_{0,s} + \epsilon)) \quad (5.53)$$

Las integrales de las dos expresiones anteriores se calculan en las cercanías de los defectos de forma numérica, para conocer sus contribuciones a la energía (la corrección en concreto). Las integrales del resto de términos se calculan también de forma numérica sin hacer ninguna consideración especial, puesto que los integrandos son regulares, como ya se ha dicho. En cuanto a la contribución de ϵ se puede calcular de forma analítica, partiendo del hecho de que sólo es relevante a la hora de calcular cerca de los defectos. Hay que tener en cuenta que esto hay que hacerlo para las regiones cercana a cada arista del sustrato y después sumar los resultados. Partiendo de la expresión del primer término en la Ec. (5.9) podemos calcular su gradiente y aproximar su expresión cuando se calcula cerca de un defecto. Como ya se ha señalado anteriormente esto es equivalente a observar a un defecto aislado y no una distribución periódica de defectos. Luego se deduce que la expresión de ϵ puede elegirse como:

$$\mathbf{n}_0 \cdot \epsilon \approx -\frac{(I + I')q}{2} \text{sen}(I\phi) + \frac{I}{r} \text{sen}((I - 1)\phi) \quad (5.54)$$

Hay que tener en cuenta que como consecuencia del término $-\text{atan}\frac{1}{\tan(q(x-x_i))}$, que corresponde a defectos situados en $y_i \rightarrow -\infty$, cuando nos acercamos a un defecto, nos acercamos también, de forma horizontal, a dos situados en $y_i \rightarrow -\infty$. Uno con carga igual al del defecto a que nos acercamos, I , y otro con carga I' igual al del defecto que tenga la misma componente x en su posición, es decir, que esté en su misma vertical. La integral del cuadrado de la Ec. (5.54) es importante también, puesto que hay que añadirlo a Ec. (5.49), dado que lo hemos quitado. De esta forma aparecerá el término logarítmico y algunos más que también quitamos en el proceso. Empecemos expresando $\mathbf{n}_0 \cdot \boldsymbol{\epsilon}$ como $\epsilon_t = \mathbf{n}_0 \cdot \boldsymbol{\epsilon}$ y $\epsilon_t = \epsilon' + \epsilon''$ con $\epsilon' = -\frac{(I+I')q}{2} \text{sen } I\phi$ y $\epsilon'' = \frac{I}{r} \text{sen}(I-1)\phi$ entonces $\epsilon_t^2 = \epsilon'^2 + \epsilon''^2 + 2\epsilon'\epsilon''$. Se tiene entonces que

$$\int_R \epsilon'^2 d\mathbf{r} = \left(\frac{(I+I')q}{2} \right)^2 \frac{\Delta\theta}{4I} (R^2 - \xi_0^2) \quad (5.55)$$

donde R es el radio externo de la zona cercana al defecto, ξ_0 es el radio interior de esa zona por debajo del cual ya estaríamos en la zona de influencia del núcleo del defecto y $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$ es la diferencia de los valores del campo de orientaciones total en los extremos de la circunferencia de radio R , recorrida en sentido antihorario. Por otro lado,

$$\int_R \epsilon''^2 d\mathbf{r} = \frac{I}{2} \left(\Delta\theta - \frac{I}{2(I-1)} \left(\text{sen} \frac{2(I-1)\theta_2}{I} - \text{sen} \frac{2(I-1)\theta_1}{I} \right) \right) \ln \frac{R}{\xi_0} \quad (5.56)$$

donde hay que tener en cuenta que si $I = 1$ no es un problema puesto que

$$\lim_{I \rightarrow 1} \frac{1}{I-1} \left(\text{sen} \frac{2(I-1)\theta_2}{I} - \text{sen} \frac{2(I-1)\theta_1}{I} \right) = 2\Delta\theta < \infty \quad (5.57)$$

Finalmente,

$$\begin{aligned} \int_R 2\epsilon'\epsilon'' d\mathbf{r} = & -\frac{I(I+I')q}{2} \left(\text{sen} \frac{\theta_2}{I} - \text{sen} \frac{\theta_1}{I} - \frac{1}{2I-1} \left(\text{sen} \frac{(2I-1)\theta_2}{I} - \text{sen} \frac{(2I-1)\theta_1}{I} \right) \right) \\ & \times (R - \xi_0) \end{aligned} \quad (5.58)$$

En conjunto y aproximando $R - \xi_0 \approx R$ y $R^2 - \xi_0^2 \approx R^2$ se tiene que:

$$\begin{aligned}
& \int_R \epsilon_T^2 d\mathbf{r} \\
&= \frac{I}{2} \left(\Delta\theta - \frac{I}{2(I-1)} \left(\text{sen} \frac{2(I-1)\theta_2}{I} - \text{sen} \frac{2(I-1)\theta_1}{I} \right) \right) \ln \frac{R}{\xi_0} \\
&\quad - \frac{I(I+I')q}{2} \left(\text{sen} \frac{\theta_2}{I} - \text{sen} \frac{\theta_1}{I} \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2I-1} \left(\text{sen} \frac{(2I-1)\theta_2}{I} - \text{sen} \frac{(2I-1)\theta_1}{I} \right) \right) R \\
&\quad + \left(\frac{(I+I')q}{2} \right)^2 \frac{\Delta\theta}{4I} R^2
\end{aligned} \tag{5.59}$$

Luego la expresi3n de la correcci3n ser3a:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} K_1 Q \int_R (\mathbf{n}_0 \cdot \nabla \theta_0)^2 d\mathbf{r} \\
&= \frac{1}{2} K_1 Q \sum_i \left(\int_{R \rightarrow R_i} (\mathbf{n}_0 \cdot (\nabla \theta_{0,s} - \epsilon)) (\mathbf{n}_0 \cdot (\nabla \theta_{0,s} + \epsilon)) d\mathbf{r} \right. \\
&\quad \left. + \int_{R \rightarrow R_i} ((\mathbf{n}_0 \cdot \nabla \theta_{0,ns})^2 + 2(\mathbf{n}_0 \cdot \nabla \theta_{0,s})(\mathbf{n}_0 \cdot \nabla \theta_{0,ns})) d\mathbf{r} \right) \\
&\quad + \int_{R \setminus R_i} ((\mathbf{n}_0 \cdot \nabla \theta_{0,s})^2) d\mathbf{r} \\
&\quad + \int_{R \setminus R_i} ((\mathbf{n}_0 \cdot \nabla \theta_{0,ns})^2 + 2(\mathbf{n}_0 \cdot \nabla \theta_{0,s})(\mathbf{n}_0 \cdot \nabla \theta_{0,ns})) d\mathbf{r} \\
&\quad + \frac{I}{2} \left(\Delta\theta - \frac{I}{2(I-1)} \left(\text{sen} \frac{2(I-1)\theta_2}{I} - \text{sen} \frac{2(I-1)\theta_1}{I} \right) \right) \ln \frac{R}{\xi_0} \\
&\quad - \frac{I(I+I')qR}{2} \left(\text{sen} \frac{\theta_2}{I} - \text{sen} \frac{\theta_1}{I} \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2I-1} \left(\text{sen} \frac{(2I-1)\theta_2}{I} - \text{sen} \frac{(2I-1)\theta_1}{I} \right) \right) \\
&\quad + \left(\frac{(I+I')q}{2} \right)^2 \frac{\Delta\theta}{4I} R^2
\end{aligned} \tag{5.60}$$

donde el sumatorio corre por las cuatro regiones cercanas a los defectos, las dos integrales siguientes sobre el dominio sin contar a las cuatro regiones.

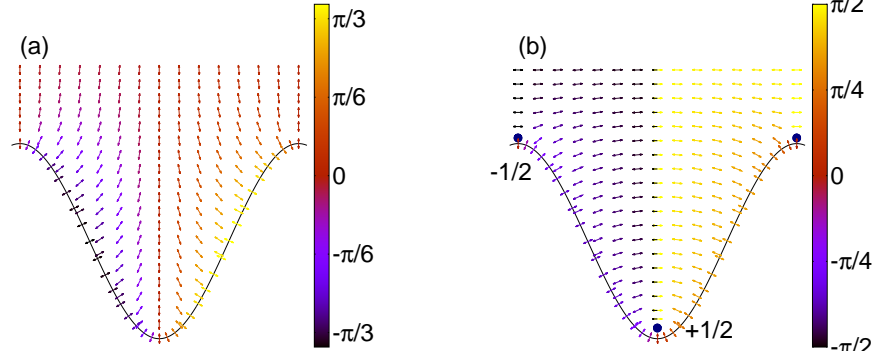


Figura 5.18: Texturas típicas en un sustrato sinusoidal: (a) textura N^\perp , (b) textura N^\parallel . En el último, las disclinaciones en el nemático están resaltadas.

Como ejemplo sirvan las correcciones a las dos configuraciones simétricas para una profundidad de pozo $h = 0.15$ y anchura y separación iguales $l_2 = l_1 = 0.5$ ($\lambda = 1.0$). Para la configuración con cargas $I_1 = \frac{1}{3}$, $I_2 = -1$, $I_3 = \frac{1}{3}$, $I_4 = -1$ la corrección es $2.79 \frac{K_1 Q}{2} = 1.395 K_1 Q$ y para la configuración con cargas $I_1 = -\frac{1}{3}$, $I_2 = 1$, $I_3 = -\frac{1}{3}$, $I_4 = 1$ la corrección es $11.84 \frac{K_1 Q}{2} = 5.92 K_1 Q$.

5.6. Sustrato sinusoidal

Ahora pasamos al sustrato sinusoidal de período λ ($q = 2\pi/\lambda$) y amplitud A , cuya expresión matemática es

$$f(x) = A(1 - \cos qx) \quad (5.61)$$

que ya ha sido usado en la literatura [23]. éste también ha sido estudiado con anterioridad [23, 28, 36, 96], y como este sustrato no tiene, obviamente, vértices, esperamos que el estado de equilibrio, el que corresponde a una menor energía libre, no presente defectos. Este estado presenta un anclaje homeotrópico, por lo que el campo director lejano está asintóticamente orientado a lo largo del eje y , para todo qA (ver la Figura 5.18(a)). Simbolizaremos esta textura con N^\perp . Cuando qA crece, la rugosidad del sustrato crece y el campo orientacional exhibe grandes distorsiones para poder satisfacer el anclaje impuesto por el sustrato. Los resultados numéricos muestran que, bajo estas condiciones, las distorsiones elásticas se ven atenuadas dada la reorientación que sufre el campo director nemático en el canal, a lo largo del eje x (ver la Figura 5.18(b)), y, por consiguiente, la textura muestra un anclaje planar, que simbolizamos como N^\parallel . Esta textura involucra la nucleación de dos disclinaciones con cargas topológicas de valores opuestos,

situadas, por razones de simetría, sobre la cumbre y el valle del sustrato, a una distancia representada en la en Figura 5.18. Esta distancia es proporcional a λ y en el límite en el que λ es grande, las disclinaciones no se ven afectadas por el sustrato. La distancia decrece en tanto crezca la rugosidad del sustrato hasta que aquélla se estabiliza para $qA > 2$. Por lo tanto y de una manera efectiva, podríamos decir que las disclinaciones se encuentran ligadas al sustrato (en una escala del orden de λ), llevando al campo orientacional a ser casi horizontal en todo el sistema. Para este último estado y usando la Ec. (5.14), tenemos que para la contribución de la contribución singular de las disclinaciones la expresión analítica es:

$$\begin{aligned}
 F_{e,z}^s = & -\frac{K\pi}{4}(2\ln(2\pi) - \ln 2 - \ln(\cosh(q(l_t - l_b)) + 1) \\
 & + \frac{1}{2}\ln(\cosh(2q(l_t - 2A)) - 1) + \frac{1}{2}\ln(\cosh(2ql_b) - 1) \\
 & - \frac{1}{2}\ln(\cosh(q(l_t + l_b)) + 1) - \frac{1}{2}\ln(\cosh(q(l_t + l_b - 4A)) + 1)) \quad (5.62)
 \end{aligned}$$

Para la contribución no singular de las disclinaciones se usó el método del trapecio para calcular de forma numérica la integral. En cuanto a los términos debidos al sustrato, estos no presentan singularidades dado que no hay defectos sobre aquél, de modo que tanto la contribución singular, como la no singular se calculan con las expresiones (5.14) y (5.17), pero teniendo en cuenta que no hay defectos. Hay otra textura en la que se nuclean también dos disclinaciones, pero en ese caso ambos sobre el valle del sustrato y separados entre sí una distancia en la escala de λ . Esta textura presenta siempre una energía mayor que las dos anteriores, por lo que queda descartada, dado que buscamos el estado de equilibrio del sistema. Podríamos considerarla un estado metaestable y ha sido observado usando el modelo LdG [23]. Para valores grandes de λ , la energía libre interfacial de la textura N^\perp depende de A y λ a través del factor qA , el cual determina la rugosidad del sustrato. Por otra parte, la energía libre interfacial de la textura N^\parallel tiene una contribución principal $(K\pi/2)\ln\lambda/\xi_0$ y el término subdominante tiene la misma dependencia en qA . Tener en cuenta que, en este caso, tenemos que añadir las contribuciones de los núcleos asociadas a las disclinaciones de carga $\pm 1/2$, cuyos valores son constantes e iguales a $F_{n,z}(I = +1/2)/K = 0.63 \pm 0.01$ y $F_{n,z}(I = -1/2)/K = -0.14 \pm 0.01$. Por lo tanto, para valores grandes de λ , sólo se espera que aparezca la textura N^\perp para cualquier valor de la rugosidad. Sin embargo, la débil dependencia, respecto de λ , de la energía libre interfacial por parte de la textura paralela implica que, para valores moderados de λ , se pueda observar una transición de anclaje entre las texturas N^\perp y N^\parallel . En la Figura 5.20 se representa la energía libre interfacial de las texturas

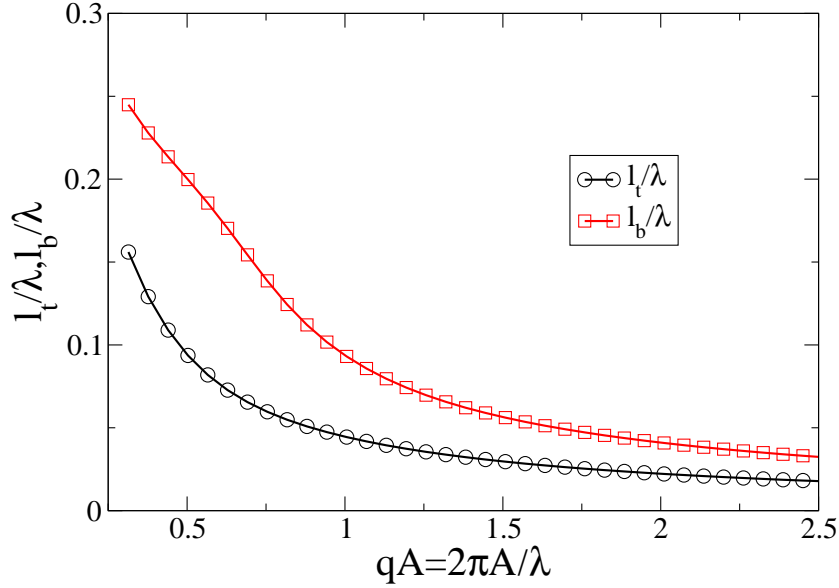


Figura 5.19: Distancia respecto al sustrato de las disclinaciones situadas tanto en cumbres como en valles, l_t y l_b , respectivamente, en función de qA .

N^\perp y N^\parallel en función de qA , para distintos valores de λ . Mientras la rama N^\perp depende únicamente de qA y es una función creciente de este parámetro, las ramas N^\parallel son funciones decrecientes de qA y se puede observar como entre los distintos valores de λ hay saltos de valores iguales al término $\ln \lambda$.

La Figura 5.21 representa el diagrama de fases en términos de qA y de λ . El estado, caracterizado por un anclaje homeotrópico, N^\perp se ve favorecido si los valores de qA son bajos, mientras que para valores grandes de la rugosidad se observa un anclaje planar y, por consiguiente, el estado N^\parallel tiene la energía libre más baja. Y señalamos que el valor de λ en la transición crece casi exponencialmente con qA .

Finalmente, y como en los casos anteriores, podemos incluir el efecto de la anisotropía en las constantes elásticas como perturbación. Si asumimos que las distorsiones elásticas se restringen al plano xy , la conclusión es que la transición de anclaje, que corresponde a valores moderados de λ , puede ser perturbada por esta contribución, aunque cualitativamente pueda ser muy similar. No obstante, si la constante elástica de twist es más pequeña que K , existen evidencias tanto experimentales [50], como numéricas [67] de una inestabilidad de twist que rompe la simetría azimutal: la disclinación no será paralela al eje z , pero exhibirá una estructura en zigzag que hace decrecer a las distorsiones de *splay* y *bend*. Esto no puede pasar en el sustrato triangular, ni en el sustrato cuadrado, dado que los defectos se encuentran

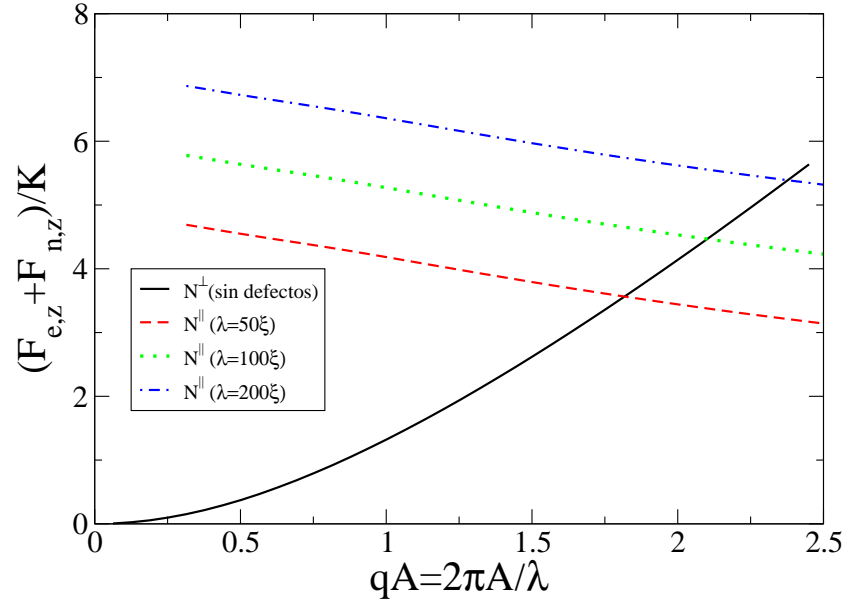


Figura 5.20: Energía libre de las texturas N^\perp (línea continua) y N^\parallel con $\lambda/\xi_0 = 50$ (línea discontinua), 100 (línea punteada) y 200 (línea discontinua y punteada).

en los vértices del sustrato y no en volumen.

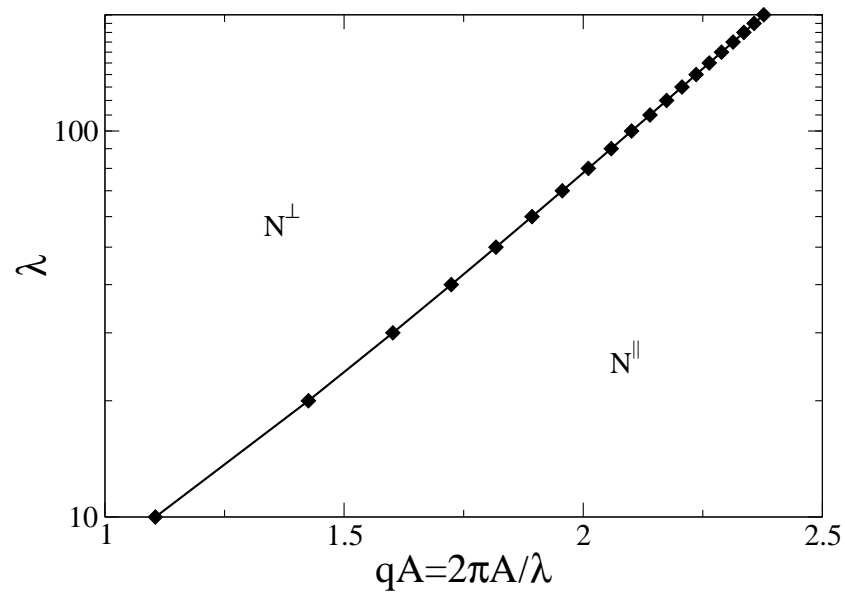


Figura 5.21: Diagrama de fase para el sustrato cuadrado en términos de la rugosidad qA y el período λ .

Capítulo 6

Estudio por simulación de Monte Carlo de las texturas de un nemático en contacto con sustratos estructurados

6.1. Introducción

En el Capítulo anterior se estudiaron las distintas texturas que puede presentar un cristal líquido nemático en presencia de sustratos estructurados. Sin embargo, este estudio se ha realizado en el marco de un modelo continuo y en la aproximación de campo medio. Por tanto, sería deseable comprobar si estos resultados se ven modificados si se toma en cuenta una descripción atomística que incluya el efecto de las fluctuaciones. En este Capítulo presentaremos resultados de simulación de Monte Carlo para un modelo simplificado de fluido nematógico, donde podemos abordar esta cuestión.

6.2. Método de Monte Carlo

Vamos a hacer aquí una breve descripción del método de Monte Carlo dentro del esquema de Metropolis [13]. Se pueden encontrar numerosas descripciones del mismo en la literatura, como por ejemplo en las Refs. [13,19,21]. A estas referencias, y en general a toda la bibliografía sobre el tema, nos remitimos para una descripción más detallada del método. El método de Monte Carlo es un método de integración numérico, que en el caso de la mecánica estadística se usa por la imposibilidad de obtener analíticamente la función de partición de un sistema de muchas partículas interaccionantes entre sí.

El esquema de Metropolis permite obtener la configuración de equilibrio de las partículas del sistema y, por lo tanto, obtener simultáneamente los valores medios y las fluctuaciones de las magnitudes termodinámicas en el equilibrio usando cualquier colectivo, evitando al mismo tiempo el cálculo de la función de partición. El valor medio \overline{M} de una magnitud M que se mide en un sistema sobre una densidad de probabilidad ρ cualquiera se define

$$\overline{M} = \int_{\Omega^N} M(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6.1)$$

donde \mathbf{r} representa la configuración del sistema definida por el conjunto de variables $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$, donde cada \mathbf{r}_i toma valores en todo el volumen Ω del sistema. Entonces $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ es la probabilidad de encontrar la configuración del sistema entre \mathbf{r} y $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ y $\int_{\Omega^N} \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 1$. Si ρ es la densidad de probabilidad en alguno de los colectivos de la mecánica estadística, será de la forma

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{f(\mathbf{r})}{Z} \quad (6.2)$$

donde Z es la función de partición correspondiente, (que en general no conoceremos) y f distinta en cada colectivo, pero siempre es conocida, por lo que si tomamos dos posibles estados (configuraciones) del sistema llamados v y n (en los que M tomaría los valores M_v y M_n , respectivamente) no podemos conocer las probabilidades de que el sistema se encuentre en ellos, pero sí que formalmente serían $\rho(\mathbf{r}_v)d\mathbf{r} = \frac{f(\mathbf{r}_v)}{Z}d\mathbf{r}$ y $\rho(\mathbf{r}_n)d\mathbf{r} = \frac{f(\mathbf{r}_n)}{Z}d\mathbf{r}$ y que su cociente es

$$\frac{\rho(\mathbf{r}_n)}{\rho(\mathbf{r}_v)} = \frac{f(\mathbf{r}_n)}{f(\mathbf{r}_v)} \quad (6.3)$$

La idea es que si se conociera ρ se podría evaluar M en las configuraciones más representativas, es decir, las de mayor probabilidad. Supongamos que generáramos n configuraciones, donde cada configuración saliera con una frecuencia proporcional a la probabilidad mecanoestadística de la configuración. Si M toma en dichas configuraciones como valores M_i , con $i = 1, \dots, n$ hacer una media que correspondería al valor medio Ec. (6.1)

$$\overline{M} \simeq \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n M_i \quad (6.4)$$

El esquema de Metropolis proporciona un método para generar configuraciones del sistema con una frecuencia proporcional a su probabilidad mecanoestadística, aunque ésta no se conozca (debido a que no sabemos cuánto vale la función de partición. Este método es un proceso de Markov [70] en el que la probabilidad de generar una configuración nueva c_n si estaba en una

vieja c_v viene dada por la probabilidad condicionada de transición $W(c_n|c_v)$. El proceso de Markov, tras un cierto número de pasos, alcanza una situación estacionaria donde la frecuencia de generación de configuraciones es proporcional a una densidad de probabilidad ρ . Si queremos que ρ esté determinada de antemano, tenemos que elegir adecuadamente la probabilidad condicional de transición. Para ello se impone la condición de reversibilidad microscópica o balance detallado en la situación estacionaria, de manera que la probabilidad de que el sistema pase de la configuración c_v a c_n debe ser la misma que volver a c_v desde c_n . Matemáticamente esto se expresa como:

$$\rho_v W(c_n|c_v) = \rho_n W(c_v|c_n) \quad (6.5)$$

Las probabilidades de transición se construyen teniendo en cuenta que un paso de Monte Carlo consiste en generar una nueva configuración mediante traslación, rotación, creación o destrucción de partículas, etc., y después decidir si esa nueva configuración se acepta o no. Entonces

$$W(c_n|c_v) = p(c_v \rightarrow c_n) ac(c_v \rightarrow c_n) \quad (6.6)$$

donde p es la probabilidad de generar la configuración y ac la de aceptarlo. En muchos casos se toma $p(c_v \rightarrow c_n) = p(c_n \rightarrow c_v)$ y en ese caso la ecuación (6.5) queda

$$\rho_v ac(c_v \rightarrow c_n) = \rho_n ac(c_n \rightarrow c_v) \quad (6.7)$$

que puede reescribirse como

$$\frac{ac(c_v \rightarrow c_n)}{ac(c_n \rightarrow c_v)} = \frac{\rho_n}{\rho_v} \quad (6.8)$$

Usando la Ec. (6.3) se obtiene que

$$\frac{ac(c_v \rightarrow c_n)}{ac(c_n \rightarrow c_v)} = \frac{\rho_n}{\rho_v} = \frac{f_n}{f_v} \quad (6.9)$$

y recordemos que f siempre es conocida para cada colectivo. En el caso del colectivo canónico $f = e^{-\beta U}$ por lo que el cociente sería $\frac{f_n}{f_v} = e^{-\beta(U_n - U_v)}$. En el esquema de Metropolis se escoge la probabilidad de aceptación de $ac(c_v \rightarrow c_n)$ de la forma [13]

$$ac(c_v \rightarrow c_n) = \begin{cases} \frac{\rho_n}{\rho_v} & \text{si } \rho_n < \rho_v \\ 1 & \text{si } \rho_n \geq \rho_v \end{cases} \quad (6.10)$$

Luego la probabilidad de transición será

$$W(c_n|c_v) = \begin{cases} p(c_v \rightarrow c_n) & \text{si } \rho_n \geq \rho_v \\ p(c_v \rightarrow c_n) \frac{\rho_n}{\rho_v} & \text{si } \rho_n < \rho_v \end{cases} \quad (6.11)$$

y la probabilidad de que la nueva configuración sea la misma que la original es:

$$W(c_v|c_v) = 1 - \sum_{n \neq v} W(c_n|c_v) \quad (6.12)$$

Otra condición que tienen que cumplir las probabilidades de transición es que en un número finito de pasos cualquier estado debe poder alcanzarse desde otro cualquiera. A esta propiedad se la conoce como ergodicidad [13, 21].

6.3. El modelo

Para estudiar el sistema usamos un modelo previamente considerado en la Ref. [29, 69, 72, 73, 75–79] para el estudio de fenómenos de mojado en cristales líquidos. En este modelo las moléculas del fluido nematígeno se consideran partículas esféricas de diámetro σ interaccionan entre ellas de forma anisótropa, así como las distintas superficies presentes que, en principio, pueden favorecer determinadas orientaciones.

La interacción entre partículas es aditiva por pares, siendo el potencial de interacción $u_{ff}(\mathbf{r}_{ij}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)$ de manera que para N partículas la energía potencial total U_{ff} es:

$$U_{ff}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N u_{ff}(\mathbf{r}_{ij}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) \quad (6.13)$$

donde $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$ son las posiciones de los centros de masa de las partículas y $\hat{\mathbf{u}} = \{\hat{\mathbf{u}}_1, \dots, \hat{\mathbf{u}}_N\}$ son vectores unitarios que indican las orientaciones asociadas a las partículas. La distancia entre los centros de masas, localizados en \mathbf{r}_i y \mathbf{r}_j , de dos partículas cualesquiera i y j , viene dada por el vector $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$.

La expresión del potencial de interacción para dos partículas es

$$u_{ff}(\mathbf{r}_{ij}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) (1 + \Psi(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j)) \quad (6.14)$$

donde $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ y $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$, ϵ es el mínimo de la energía de interacción entre dos partículas que se da para $r = 2^{\frac{1}{6}}$ [29]. Hemos tomado unidades reducidas, de manera que $\sigma = 1$ y $\epsilon = 1$. Finalmente, usamos un radio de corte para la parte atractiva del potencial $h_c^{ff} = 3$. El potencial es, por lo tanto, una modificación del de Lennard-Jones, y en el que la parte repulsiva queda inalterada y sigue siendo de tipo central, por lo que tenemos partículas esféricas con una cierta orientación asociada cada una, pues es la forma de

la molécula, en concreto, el hecho de que se penalice el intento de penetrar en el volumen que ocupa, lo que determina la forma de la parte repulsiva y ésta penaliza por igual en todas las direcciones.

La función Ψ es la parte orientacional del potencial que introduce una anisotropía en la parte atractiva del mismo, cuya expresión es:

$$\Psi(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = 5\epsilon_1 P_2(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) + 5\epsilon_2 (P_2(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) + P_2(\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})) \quad (6.15)$$

en la que P_2 es el segundo polinomio de Legendre

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \quad (6.16)$$

y ϵ_1 y ϵ_2 son números reales llamados parámetros de anisotropía o parámetros no esféricos, cuyos significados se aclararán en breve. La función Ψ se obtiene mediante un desarrollo en términos tensoriales dependientes de $\hat{\mathbf{u}}_i$, $\hat{\mathbf{u}}_j$ y $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$ que son invariantes bajo rotaciones y escogidos de forma que se cumpla [29,72]

$$\int \int d\mathbf{u}_j \mathbf{u}_j \Psi(\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = 0 \quad (6.17)$$

o lo que es lo mismo $\Psi(\hat{\mathbf{u}}_i, \hat{\mathbf{u}}_j) = \Psi(-\hat{\mathbf{u}}_i, -\hat{\mathbf{u}}_j)$ y $\Psi(\hat{\mathbf{u}}) = \Psi(-\hat{\mathbf{u}})$, es decir, para asegurar la invariancia (simetría) bajo la transformación $\hat{\mathbf{u}} \rightarrow -\hat{\mathbf{u}}$. Cada término del desarrollo da cuenta de algún tipo de anisotropía orientacional. Luego los parámetros ϵ_1 y ϵ_2 corresponden a los dos primeros términos del desarrollo de Ψ y representan la intensidad de las correspondientes anisotropías [29]. La anisotropía asociada a ϵ_1 es la debida a la orientación relativa de las dos partículas. Si su valor es positivo penaliza toda orientación relativa que haga que $\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j \neq 1$, es decir, que $\widehat{\hat{\mathbf{u}}_i \hat{\mathbf{u}}_j} \neq 0, \pi$. La anisotropía asociada a ϵ_2 es la debida a la orientación relativa de cada partícula con el vector que une sus centros de masas y si su valor es negativo penaliza toda orientación que haga que $\hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{r}} \neq 0$, es decir, que $\widehat{\hat{\mathbf{u}} \hat{\mathbf{r}}_{ij}} \neq \pm \frac{\pi}{2}$. Esta anisotropía es la responsable del acoplamiento entre los grados de libertad de rotación y de traslación de las partículas. Luego por todo lo dicho se puede adelantar que una configuración en la que $\widehat{\hat{\mathbf{u}}_i \hat{\mathbf{u}}_j} = 0, \pi$ y, además, $\hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{r}} = 0$ para ambas partículas, será la más favorable energéticamente. Hay cuatro configuraciones básicas de los pares de partículas, por lo que usando la Ec. (6.15) tenemos que $\hat{\mathbf{u}}_i \parallel \hat{\mathbf{u}}_j \perp \hat{\mathbf{r}}_{ij}$, llamada *side-side* y en la que $\Psi = 5(\epsilon_1 - \epsilon_2)$, otra en la que $\hat{\mathbf{u}}_i \parallel \hat{\mathbf{u}}_j \parallel \hat{\mathbf{r}}_{ij}$, llamada *end-end* en la que $\Psi = 5(\epsilon_1 + 2\epsilon_2)$, otra $\hat{\mathbf{u}}_i \perp \hat{\mathbf{u}}_j \parallel \hat{\mathbf{r}}_{ij}$ con $\hat{\mathbf{u}}_i \perp \hat{\mathbf{r}}_{ij}$, llamada *en T* en la que $\Psi = \frac{5}{2}(\epsilon_1 - \epsilon_2)$ y otra en la que $\hat{\mathbf{u}}_i$, $\hat{\mathbf{u}}_j$ y $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$ son mutuamente perpendiculares, llamada *en X* en la que $\Psi = -5(\frac{1}{2}\epsilon_1 + \epsilon_2)$. Tomando los valores $\epsilon_1 = -\epsilon_2 = 0.04$, tenemos que la configuración más favorable es la configuración *side-side* para la que

$\Psi = 0.4$, como habíamos adelantado. Le sigue la *en T* con $\Psi = 0.2$, la *en X* con $\Psi = 0.1$ y la *end-end* con $\Psi = -0.2$. Como podemos ver la función Ψ lo que hace es favorecer ciertas direcciones de interacción atractiva entre partículas.

La expresión del potencial de interacción entre M superficies y las N partículas es

$$U_{fs}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{u}}) = \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N u_{fs}^k(\mathbf{r}_i, \hat{\mathbf{u}}_i) \quad (6.18)$$

donde la interacción de una partícula con una pared viene dada por

$$u_{fs}^k(\mathbf{r}_i, \hat{\mathbf{u}}_i) = \epsilon \left(a_1 \left(\frac{\sigma}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_p^k|} \right)^{10} - a_2 \frac{e^{-\eta|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_p^k|}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_p^k|} g^k(\hat{\mathbf{u}}_i; \hat{\mathbf{e}}^k) \right) \quad (6.19)$$

donde tomamos también $\epsilon = 1$ y como ya dijimos $\sigma = 1$, \mathbf{r}_p^k es el punto del sustrato más cercano a la partícula i y se introducen los parámetros adimensionales [69]

$$a_1 = -\frac{15}{4} \frac{\eta\sigma + 1}{\eta\sigma - 9} \quad (6.20)$$

y

$$a_2 = -\frac{75}{2} \frac{e^{\eta\sigma}}{\eta\sigma - 9} \quad (6.21)$$

para asegurar que el mínimo de la energía partícula-superficie esté en $r_{min}^k = r_p^k \pm \sigma$ (dependiendo de la situación de la pared puede ser $\pm\sigma$)

$$\left. \frac{du_{fs}^k}{dr} \right|_{r_{min}^k} = 0 \quad (6.22)$$

El valor del potencial en el mínimo será entonces

$$u_{fs}^k = -\frac{15}{4} \epsilon \quad (6.23)$$

El potencial es, una vez más, una modificación entre un sustrato y un fluido que interaccionan con potenciales del tipo Lennard-Jones, en la que la parte repulsiva se ha dejado intacta, pero en la que la parte atractiva es tipo Yukawa [74] con un parámetro η cuya inversa es la distancia de apantallamiento con la que se controla el alcance de la parte atractiva. En nuestro caso tomaremos $\eta = 1$ siempre, dado que no estamos interesados en el estudio del potencial en sí y no necesitamos variar este valor. La parte atractiva tiene también un término que depende de la orientaciones, $g^k(\hat{\mathbf{u}}_i; \hat{\mathbf{e}}^k)$, que penaliza las orientaciones de $\hat{\mathbf{u}}$ que se alejan de las impuestas por el anclaje. Es,

por lo tanto, un término que introduce una anisotropía en la parte atractiva del potencial (el potencial de Yukawa es central), pero, y a diferencia de lo que ocurre con la función Ψ del potencial de interacción entre partículas, la función g no acopla los grados de libertad de orientación con los de traslación, dado que únicamente puede depender de las orientaciones relativas de la partícula respecto de las paredes con las que interacciona. Para definir g tomemos una pared cualquiera k y supongamos que tenemos en ella un sistema de referencia \mathcal{R} con un triedro directo $\{\hat{\mathbf{e}}_1^k, \hat{\mathbf{e}}_2^k, \hat{\mathbf{e}}_3^k\}$ y origen en cualquier punto de la pared. Los vectores del triedro son ortonormales y los llamamos $\{\hat{\mathbf{e}}_{\parallel 1}^k, \hat{\mathbf{e}}_{\parallel 2}^k, \hat{\mathbf{e}}_{\perp}^k\}$, donde los dos primeros son vectores paralelos a la superficie k y el tercero es perpendicular a la misma. Las componentes de un vector de orientación $\hat{\mathbf{u}}^i$ de una partícula cualquiera i en esta base son

$$u_j^i \hat{\mathbf{e}}_j^k = (\hat{\mathbf{u}}^i \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\parallel 1}^k) \hat{\mathbf{e}}_{\parallel 1}^k + (\hat{\mathbf{u}}^i \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\parallel 2}^k) \hat{\mathbf{e}}_{\parallel 2}^k + (\hat{\mathbf{u}}^i \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\perp}^k) \hat{\mathbf{e}}_{\perp}^k \quad (6.24)$$

donde hemos aplicado el convenio de suma de Einstein. Hay que tener en cuenta que al ser $\hat{\mathbf{u}}^i$ unitario se tiene que $(u_j^i \hat{\mathbf{e}}_j^k)^2 = 1$. Podemos definir, entonces, a la función g como el cuadrado del módulo de la proyección de $\hat{\mathbf{u}}^i$ a lo largo de una dirección, con lo cual tenemos que, $0 \leq g \leq 1$, pues el módulo (que es no negativo) de cualquier proyección siempre estará comprendido en el intervalo $[0, 1]$. Entonces los distintos anclajes se pueden hacer corresponder con los cuadrados de los módulos de las distintas proyecciones del vector $\hat{\mathbf{u}}^i$ y, por lo tanto, con los valores de g . De este modo si estamos interesados en que en la pared k haya un anclaje planar degenerado g es de la forma $g^k(\hat{\mathbf{u}}_i; \hat{\mathbf{e}}^k) = (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\parallel 1}^k)^2 + (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\parallel 2}^k)^2$, es decir, el cuadrado del módulo de la proyección de $\hat{\mathbf{u}}^i$ sobre la pared. Si el anclaje es planar no degenerado, g es de la forma $g^k(\hat{\mathbf{u}}_i; \hat{\mathbf{e}}^k) = (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\parallel d}^k)^2 = (e_{\parallel d,1}^k \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\parallel 1}^k)^2 + (e_{\parallel d,2}^k \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\parallel 2}^k)^2$, siendo d alguna dirección fija perteneciente a la pared y de componentes $(e_{\parallel d,1}^k, e_{\parallel d,2}^k)$. Por lo general las direcciones suelen ser $\hat{\mathbf{e}}_{\parallel 1}^k$ ($(e_{\parallel d,1}^k, e_{\parallel d,2}^k) = (1, 0)$) o $\hat{\mathbf{e}}_{\parallel 2}^k$ ($(e_{\parallel d,1}^k, e_{\parallel d,2}^k) = (0, 1)$). Si el anclaje es homeotrópico g es de la forma $g^k(\hat{\mathbf{u}}_i; \hat{\mathbf{e}}^k) = (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\perp}^k)^2$. Si la dirección impuesta viene dada por un par de ángulos θ (con la normal a la pared, $\hat{\mathbf{e}}_{\perp}^k$) y ϕ (con $\hat{\mathbf{e}}_{\parallel 1}^k$) entonces $g^k(\hat{\mathbf{u}}_i; \hat{\mathbf{e}}^k) = (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_d^k)^2 = (e_{d,1}^k \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\parallel 1}^k)^2 + (e_{d,2}^k \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\parallel 2}^k)^2 + (e_{d,3}^k \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\perp}^k)^2$ ($(e_{d,1}^k, e_{d,2}^k, e_{d,3}^k) = (\cos \phi \sin \theta, \sin \phi \sin \theta, \cos \theta)$) y podemos tener $\theta = \alpha$ y $\phi = \beta$, que es una dirección fija que impone una orientación que forma un ángulo $\frac{\pi}{2} - \alpha$ con la pared, y suele llamarse *tilted* en inglés; o podemos tener $\theta = \alpha, \forall \phi$ que es un cono de direcciones. Y aún queda otra posibilidad: que la pared no imponga anclaje alguno y, por consiguiente, no penalice ninguna dirección, es decir, $g^k(\hat{\mathbf{u}}_i; \hat{\mathbf{e}}^k) = 1$ para todo $\hat{\mathbf{u}}_i$. A este anclaje se lo llama indiferente. Luego con esta definición de g la parte atractiva del potencial será, en valor absoluto, mayor cuanto menor sea la diferencia $1 - g(\hat{\mathbf{u}}_i; \hat{\mathbf{e}}^k)$ y la penalización mayor

cuanto mayor sea dicha diferencia. En cuanto a la parte repulsiva, ésta es de tipo central, lo que es coherente con el hecho de tener un modelo de sistema con partículas esféricas.

En la Tesis estamos interesados en anclajes homeotrópicos, pero tomamos $g(\hat{\mathbf{u}}_i; \hat{\mathbf{e}}^k) = 1$ debido a la tendencia que se observa en las partículas a colocarse perpendicularmente a las paredes. En las Refs. [29, 72] sugieren que esto se debe a un comportamiento cooperativo entre los potenciales u_{ff} y u_{ps} . Dado que los valores de los parámetros del primero se han elegido de manera que se favorezca la configuración *side-side* y siempre teniendo presente que las partículas son esféricas, la parte repulsiva del potencial de pares está ligeramente deformado, de manera que en la dirección de $\hat{\mathbf{u}}$ (recordar que en la configuración *side-side* $\hat{\mathbf{u}}_i \parallel \hat{\mathbf{u}}_j \parallel \hat{\mathbf{u}}$) siendo ligeramente más largo en la dirección de $\hat{\mathbf{u}}$. En la Ref. [72] calcularon la razón κ entre las longitudes para las que el potencial se hace cero en las configuraciones *side-side* y *end-end*, y obtuvieron un valor $\kappa = 1.095$. Dado que el “volumen excluido” es ligeramente más largo que ancho, significa que, en una pared, la orientación homeotrópica admite por unidad de superficie una mayor cantidad de partículas que con otra clase de orientación. En particular, la orientación planar será la más desfavorable. Entiéndase entonces, que éste es un argumento puramente energético, en el que cuanto mayor cantidad de partículas haya en la pared con la configuración energéticamente más favorable, más favorable será la configuración total de las partículas del sistema. Además de esto, hay otro argumento a su favor y es que las partículas que están en contacto con las paredes están sometidas a una fuerza ejercida por el resto del fluido y que tiende a ordenarlas. Esto es conocido como efecto de depleción [citepreguntarajmporarticulosuyodondeaparezcaelefecto](#). Nosotros aprovechamos esto para tener un anclaje homeotrópico sin necesidad de imponer más condiciones al sistema. Indudablemente, se observa que la presencia del término $g^k(\hat{\mathbf{u}}_i; \hat{\mathbf{e}}^k) = (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\perp}^k)^2$ impone un anclaje mucho más intenso, pero los resultados para el campo nemático, en el caso de un sustrato plano, no cambian prácticamente nada. Sin embargo, parámetro de orden nemático S aumentaría significativamente cerca de las paredes frente al valor del mismo en volumen, mientras que para el anclaje neutro se obtiene un valor de orden más constante en todo el sistema. Por lo tanto usamos $g = 1$, para los sustratos con estructura.

6.4. Colectivo gran canónico

Para simular el sistema usamos el colectivo gran canónico, en el que el potencial químico μ , la temperatura T y el volumen V del sistema son cons-

tantes, y cuya conexión con la termodinámica es el gran potencial Ω [10]

$$\Omega(\mu, T, V) = -k_B T \ln Q(\mu, T, V) \quad (6.25)$$

en el que k_B es la constante de Boltzmann y Q es la gran función de partición

$$Q(\mu, T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(N) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_t(N) Z_r(N) Z_c(N) = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{\mathcal{I} e^{\beta\mu}}{m \Lambda^5} \right)^N Z_c(N) \quad (6.26)$$

siendo z la fugacidad de un sistema cuya expresión es $z = e^{\beta\mu}$ ($\beta = \frac{1}{k_B T}$) y $Z(N)$ la función de partición canónica total del sistema, que factoriza en las partes cinéticas $Z_t(N)$ y $Z_r(N)$, y la configuracional $Z_c(N)$, siendo $Z_t(N) = \frac{1}{\Lambda^{3N}}$ la parte cinética correspondiente a los grados de libertad de traslación, y $Z_r = \frac{1}{\Lambda^{2N}} \left(\frac{\mathcal{I}}{m} \right)^N$ la parte cinética correspondiente a los grados de libertad de rotación. La constante $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ es la longitud de onda térmica de de Broglie, h la constante de Plank, m la masa de cada partícula y \mathcal{I} el momento de inercia de cada partícula. Finalmente, la parte configuracional tiene la expresión

$$Z_c(N) = \frac{1}{2^N N!} \int d\mathbf{r} d\hat{\mathbf{u}} e^{-\beta U} \quad (6.27)$$

donde $U = U_{ff} + U_{fs}$, $N!$ da cuenta de que aunque las partículas sean distinguibles (en un cálculo clásico) el sistema tiene simetría bajo el intercambio de etiquetas i y j para todo par de partículas i, j , es decir, dos configuraciones en las que se use la transformación $i \rightarrow j$ dejan invariante a todo el sistema y no hay que contarlos como si fueran distintos y 2^N da cuenta de la simetría del sistema bajo la transformación $\hat{\mathbf{u}}_i \rightarrow -\hat{\mathbf{u}}_i$, es decir, $U(\hat{\mathbf{u}}_i) = U(-\hat{\mathbf{u}}_i)$ para toda partícula i [69].

Para obtener el parámetro de orden usamos el tensor de orden \mathbf{Q} que se representa por una matriz 3×3 cuyas componentes vienen dadas por la suma de los productos diádicos de las componentes de los vectores $\hat{\mathbf{u}}_i$ para cada partícula. En nuestro caso, además, tiene un carácter local.

$$\mathbf{Q}(\hat{\mathbf{r}}_s) = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N (3(\hat{\mathbf{u}}_i \otimes \hat{\mathbf{u}}_i) - \mathbf{1}) \Big|_{\hat{\mathbf{r}}_s} \quad (6.28)$$

donde $\hat{\mathbf{r}}_s$ es el vector que indica cualquier posición dentro del sistema, no señala a partícula alguna. El valor medio de este tensor calculado en el colectivo gran canónico y diagonalizado después con el método de Jacobi [12], proporcionando tanto el valor del parámetro de orden y el vector director locales por su mayor autovalor $S(\hat{\mathbf{r}}_s)$ y autovector asociado, respectivamente.

autovalor $\hat{n}(\hat{\mathbf{r}}_s)$. Ambos también tienen un carácter local. Otra medida que nos interesa es la densidad local, que puede ser calculada con la expresión

$$\rho(\hat{\mathbf{r}}_s) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle \quad (6.29)$$

donde δ es la delta de Dirac.

6.5. Metodología

Nuestras simulaciones se realizaron en el colectivo gran-canónico y una longitud de típicamente 10^6 ciclos. Cada ciclo consiste en N pasos en los que, en cada uno, se escoge *aleatoriamente* una partícula y acto seguido se realiza un intento de Monte Carlo, que puede ser una traslación y una rotación o un intento de creación o destrucción de una partícula escogida *al azar*. La razón entre el número de intentos de traslación y rotación y el número de intentos de creación o destrucción es $\frac{1}{5}$. Por ello, en promedio, se habrán realizado en cada ciclo $\frac{4N}{5}$ intentos de creación o destrucción y $\frac{N}{5}$ intentos de traslación y rotación. El hecho de que los intentos de creación o destrucción se vean propiciados cinco a uno frente a los de traslación y rotación no introduce ningún sesgo, puesto que la elección de la partícula se hace de forma aleatoria sin que se vea condicionada por la elección en el paso anterior, ni condicione la elección en el siguiente, es decir, la elección de dos partículas son procesos estadísticamente independientes. Y por la misma razón no hay ningún problema en hacer un intento de traslación y uno de rotación en un mismo paso de Monte Carlo. En las simulaciones siempre se hacen 10^5 ciclos de equilibración.

Usamos en la dirección de eje Z condiciones de contorno periódicas, así como en la dirección del eje X cuando estamos por encima de la altura máxima del sustrato. Respecto al eje Y , el sustrato impone la condición de impenetrabilidad con $g = 1$, que favorece anclaje homeotrópico, mientras que en la parte superior ponemos una pared impenetrable, situada a una distancia del sustrato suficientemente grande para que su presencia no altere el orden en las cercanías del sustrato. Debido a que el sistema presenta simetría traslacional en la dirección del eje Y en todos los casos, podemos hablar, de forma efectiva, de un sistema de dos dimensiones y descrito en el plano XY en muchos aspectos del mismo.

Nuestras simulaciones se realizaron para valores de potencial químico y temperatura reducidos $\mu^* = \mu/\epsilon = -9.0$ y $T^* = k_B T/\epsilon = 0.9$, respectivamente. Bajo estas condiciones, simulaciones previas muestran que el sistema

en volumen está en la fase nemática con densidad reducida $\rho^* = \rho\sigma^3 = 0.86 \pm 0.04$ y parámetro de orden nemático $S = 0.54 \pm 0.01$.

Dado que las magnitudes cuyos valores medios queremos calcular son de carácter local, tenemos que dividir el sistema en celdas, de manera que la estadística de cada magnitud en cada una de ellas sea lo suficientemente buena y además dé cuenta de la variación espacial del campo. Si la celda está alejada de las superficies, elegimos celdas ortorrómbicas de lados ΔL_x , ΔL_y y ΔL_z centradas en el punto $\hat{\mathbf{r}}$ donde se evaluará la propiedad. Si el punto está cerca del sustrato, hay que considerar celdas más complejas. Finalmente, y para mejorar la estadística, como los sistemas simulados presentan simetría traslacional a lo largo del eje Z , hacemos un promedio espacial de las distintas cantidades sobre los resultados obtenidos para celdas con la misma proyección en el plano XY .

Finalmente, queda la cuestión de cómo evaluar el potencial de interacción fluido-sustrato cuando éste último no es plano. Como el parámetro de apantallamiento η será mucho menor que las escalas espaciales que determinan la geometría del sustrato, por lo que es una buena aproximación considerar que el sustrato es plano para las partículas que interaccionan con él. Por tanto, en general el punto más cercano \mathbf{r}_p^k de la Ec. (6.19) a cada partícula será aquel punto del sustrato cuya recta normal pase por la posición de la partícula. Pero puede ocurrir que el punto más cercano a la partícula no se encuentre en la una dirección normal al sustrato, como, por ejemplo, partículas por encima de una arista obtusa. Para esas partículas, hemos considerado que la interacción con el sustrato es nula si no hay solape, lo que modifica el potencial de interacción fluido-sustrato en la cercanía de ciertas aristas. Sin embargo, las regiones afectadas son pequeñas y no esperamos que tengan un efecto importante en la fenomenología observada.

6.6. Resultados

A continuación pasamos a describir los resultados obtenidos mediante las simulaciones de Monte Carlo para nemáticos en contacto con sustratos estructurados. En particular, consideraremos los tres tipos de sustratos considerados en el Capítulo anterior: el sustrato triangular, el sustrato almenado y el sustrato sinusoidal.

6.6.1. Sustrato triangular

Hemos considerado dos casos de sustratos triangular caracterizados por el ángulo de inclinación α de las paredes con el eje X y longitud entre valles

y crestas L : $\alpha = \frac{\pi}{6}$ y $L = 5$, y $\alpha = \frac{\pi}{3}$ y $L = 7$. Nótese que ambos casos corresponden a dos texturas distintas según los resultados obtenidos en campo medio para los modelos de LdG y FO modificado. El periodo a lo largo del eje X es por lo tanto igual $2L \cos \alpha$ ($5\sqrt{3}$ para $\alpha = \frac{\pi}{6}$ y $7\sqrt{3}$ para $\alpha = \frac{\pi}{3}$). A partir de una altura $L \sin \alpha$ ($\frac{5}{2}$ para $\alpha = \frac{\pi}{6}$ y $\frac{7}{2}$ para $\alpha = \frac{\pi}{3}$), la celda es paralelepípedica, de altura 20 para $\alpha = \frac{\pi}{6}$ y para 25 $\alpha = \frac{\pi}{3}$ y anchura igual a la periodicidad del sustrato. Finalmente, la profundidad a lo largo del eje Z es $L_z = 27$.

En este caso, para calcular los perfiles de densidad, parámetro de orden S y campo director, se usan celdas ortorrómbicas de lado $\Delta L_x = \Delta L \cos \alpha$, $\Delta L \sin \alpha$ y $\Delta L_z = \Delta L$, con $\Delta L = 0.5$ si no están en contacto con las paredes. En ese caso, se consideran células prismáticas con base triangular, donde $\Delta L_x = \Delta L / \tan \alpha$.

Caso $\alpha = \frac{\pi}{6}$

La Fig. 6.1 muestra los perfiles de densidad, parámetro de orden S y campo director de este caso. Podemos observar en el campo nemático \hat{n} que la textura de equilibrio corresponde a un anclaje homeotrópico lejos del sustrato, similar al obtenido para el modelo de FO en campo medio (compárese con la Fig.5.8(a)). La densidad de partículas tiene un valor casi constante en volumen, aunque cerca de la pared superior observamos las oscilaciones en la densidad típicas de una fase líquida cuando está cerca de una pared, con capas de alta densidad, incluso del doble que en volumen, y baja densidad, llegando a la mitad que en volumen. Cerca del sustrato, también se observan esas oscilaciones, pero con una estructura más compleja donde la densidad presenta oscilaciones a lo largo del eje X e Y . Cerca de los vértices el efecto es más acusado. Respecto al parámetro de orden S , su valor disminuye cerca de los vértices del sustrato, donde sabemos que han de nuclearse los defectos y aumenta ligeramente por encima del valor de volumen cuando se acerca a la pared plana superior. Esto último se debe al efecto ordenante ya comentado que se produce cerca de una pared. En las paredes del sustrato observamos también dicho aumento cuando nos alejamos un poco de ellas, pero es más pequeño, por lo que el valor de S es más o menos el valor de bulk, porque las partículas se ven sometidas a la influencia de las dos paredes, que las orientan de forma distinta. Tanto en el sustrato como en la pared superior podemos ver que en las primeras dos capas, contadas a partir de la pared más cercana, el orden es menor, sobre todo en el sustrato, y aún más en las cercanías de los vértices, como se ha dicho anteriormente. Este resultado está en contradicción con los obtenidos con el modelo de LdG, en el que hay un ligero aumento del orden cerca del sustrato frente al valor

de volumen.

Caso $\alpha = \frac{\pi}{3}$

En este caso no hemos usado un anclaje neutro para la frontera superior, sino que hemos impuesto un anclaje planar degenerado para que ejerza la menor influencia posible en el anclaje. La Fig. 6.2 muestra las cantidades de interés de este caso. Para $\alpha = \frac{\pi}{3}$, la textura de equilibrio corresponde a un anclaje planar lejos del sustrato como vemos en su campo nemático, similar al obtenido para el modelo de FO en campo medio (compárese con la Fig. 5.8(a)). La densidad muestra un comportamiento muy similar al del caso anterior. El valor corresponde al valor de volumen lejos de los sustratos, mientras que cerca de la pared superior se observan oscilaciones similares al caso anterior. Cerca del sustrato observamos oscilaciones más acusadas que en el caso $\pi/6$, debidas probablemente a que los efectos de depleción se ven amplificados por la mayor cercanía de las paredes que se encuentran en el valle. El parámetro de orden disminuye su valor cerca de los vértices del sustrato, donde sabemos que han de nuclearse los defectos y, como en el caso $\alpha = \frac{\pi}{6}$, mantiene el valor de volumen cuando se acerca a la pared plana superior. En las paredes del sustrato se observa una disminución del orden más acusada que la que se observaba en el caso anterior, de nuevo, porque las paredes están más juntas, aumentando el efecto de depleción de las partículas. Esto contrasta, una vez más, con los resultados de la teoría de LdG de campo medio.

Finalmente, mencionar que se realizaron simulaciones con condiciones de anclaje indiferentes en la frontera superior. En este caso, la textura del nemático cerca del sustrato inferior es similar al descrito arriba, pero por encima del sustrato se observa un cambio en la orientación del director, que pasa de ser prácticamente planar a homeotrópico en la frontera superior. Este tipo de comportamiento es similar al observado en celdas de cristal líquido híbridas, donde las paredes confinantes inducen distintos anclajes.

6.6.2. Sustrato almenado

En este caso el sustrato está compuesto por cuatro superficies planas, y su geometría viene determinada por tres longitudes: la separación entre pozos l_1 , la anchura del pozo l_2 y su profundidad h . Por otro lado, la profundidad de la celda de simulación en el eje Z es L_z , y su altura en el eje Y es H . En todas nuestras simulaciones hemos tomado $l_1 = l_2 = 10$, $L_z = 27$ y $H = 25$. Debido a que los cálculos del modelo de FO en campo medio muestran distintas texturas en función de h , hemos considerado dos valores de h : $h = 5.0$ y

$h = 7.5$. En el sustrato y la frontera superior imponemos $g = 1$ que induce anclaje homeotrópico. Para el cálculo de los perfiles, se usan celdas cúbicas de lado $\Delta L = 0.5$.

Caso $h = 7.5$

Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 6.3. Comparando con los resultados obtenidos usando teoría de campo medio podemos identificar la textura asimétrica en la que vemos nucleados en los vértices los defectos y en concreto la configuración $I_1^t = -3$, $I_1^b = 1$, $I_2^t = \frac{1}{3}$ e $I_2^b = -1$. El campo nemático es el esperable para dicha configuración, salvo en la frontera superior, en la que observamos un anclaje homeotrópico, cuyo origen conocemos, en vez de el anclaje llamado *tilted*, para el cual el campo nemático forma un determinado ángulo muy lejos del sustrato. De todas maneras, por encima del pozo se observa una variación del director de una configuración inclinada a la homeotrópica, similar a la observada en celdas nemáticas híbridas. La densidad presenta cerca de la pared superior las oscilaciones típicas de un líquido cerca de una pared y, aunque es más difícil apreciarlo, lo mismo ocurre en las superficies del sustrato. En los vértices superiores se observan oscilaciones mayores en la densidad respecto al valor de volumen.

El parámetro de orden S muestra un valor constante similar al de volumen lejos de los sustratos. Cerca de la pared superior es algo mayor, con un pequeño descenso en la última capa, acorde con el comportamiento de la densidad. En las paredes horizontales superiores se observa que a medida que nos alejamos de las paredes verticales, el valor del parámetro de orden aumenta hasta alcanzar el valor de volumen. En las paredes del pozo el orden es menor llegando casi a 0 al acercarnos a los vértices donde están los defectos, particularmente en las cercanías de las aristas inferior izquierda y superior derecha, puesto que es en la diagonal que los une donde el campo nemático muestra un cambio mayor y por lo tanto el orden es menor.

Caso $h = 5.0$

Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 6.4. En este caso observamos un estado simétrico similar al observado en campo medio con una configuración de defectos $I_1^t = I_2^t = \frac{1}{3}$ e $I_1^b = I_2^b = -1$. En este caso, el campo director es prácticamente homogéneo y homeotrópico por encima del sustrato inferior.

Las características del perfil de densidad son muy similares a las observadas para el caso $h = 5$. Por otro lado, el parámetro de orden S muestra un comportamiento similar excepto en el interior del pozo, ya que en la base del mismo el orden es superior y en las paredes verticales inferior. Tiene sentido

puesto que éstas últimas son más cortas que en el caso $h = 7.5$, por lo que el campo nemático sufre una distorsión mayor. Al ser más pequeñas la competición con la base es menor, por lo que el efecto de ésta es mayor y mayor es el orden cerca de ella.

6.6.3. Sustrato sinusoidal

Este sustrato tiene un perfil dado por la ecuación

$$f(x) = A(1 - \cos qx) \quad (6.30)$$

La periodicidad es L y el número de ondas es $\frac{2\pi}{L}$. A partir de una altura $2A$ la celda es paralelepípedica, de altura $H - 2A$ y profundidad L_z y anchura igual a la periodicidad del sustrato. En este caso, el cálculo de la distancia de una partícula al sustrato para la obtención de la energía de interacción sustrato-fluido es más compleja que en los casos anteriores. El procedimiento es descrito en el Apéndice D. En nuestras simulaciones hemos tomado $H = 20$ y $L_z = 10$, y considerado los valores de la amplitud $A = 1.0, 1.5, 3.5$ y 4.0 . Los resultados se muestran en las Figs. 6.5, 6.6, 6.7 y 6.8. Observamos dos comportamientos. Para rugosidades pequeñas ($A = 1.0$ y 1.5) tenemos, como en el estudio en campo medio del modelo FO, una textura con un anclaje homeotrópico lejos del sustrato y sin presencia de defectos en el bulk. Para las rugosidades mayores ($A = 3.5$ y 4.0) tenemos un anclaje planar no degenerado [31] lejos del sustrato y nucleación de defectos en volumen tanto sobre el mínimo del sustrato, como sobre el máximo. Podemos observar que sobre el mínimo aparece un defecto de carga $\frac{1}{2}$ y sobre los máximos de carga $-\frac{1}{2}$. Podemos llamar al primer caso N^\perp y al segundo N^\parallel , tal y como hicimos al estudiar las transiciones de anclaje para este sustrato. Respecto a la densidad, observamos que es mayor por debajo de $2A$ y que esto es más acusado para amplitudes más pequeñas. Respecto al parámetro de orden S , se observan valores altos y casi constantes para las amplitudes pequeñas. Esto tiene sentido, puesto que las rugosidades son pequeñas y se aproximan al caso plano. Para las amplitudes mayores sí se observa una caída del orden cerca del sustrato y de los defectos, lo que es consistente con el hecho de que el campo nemático sufra distorsiones grandes en estas zonas.

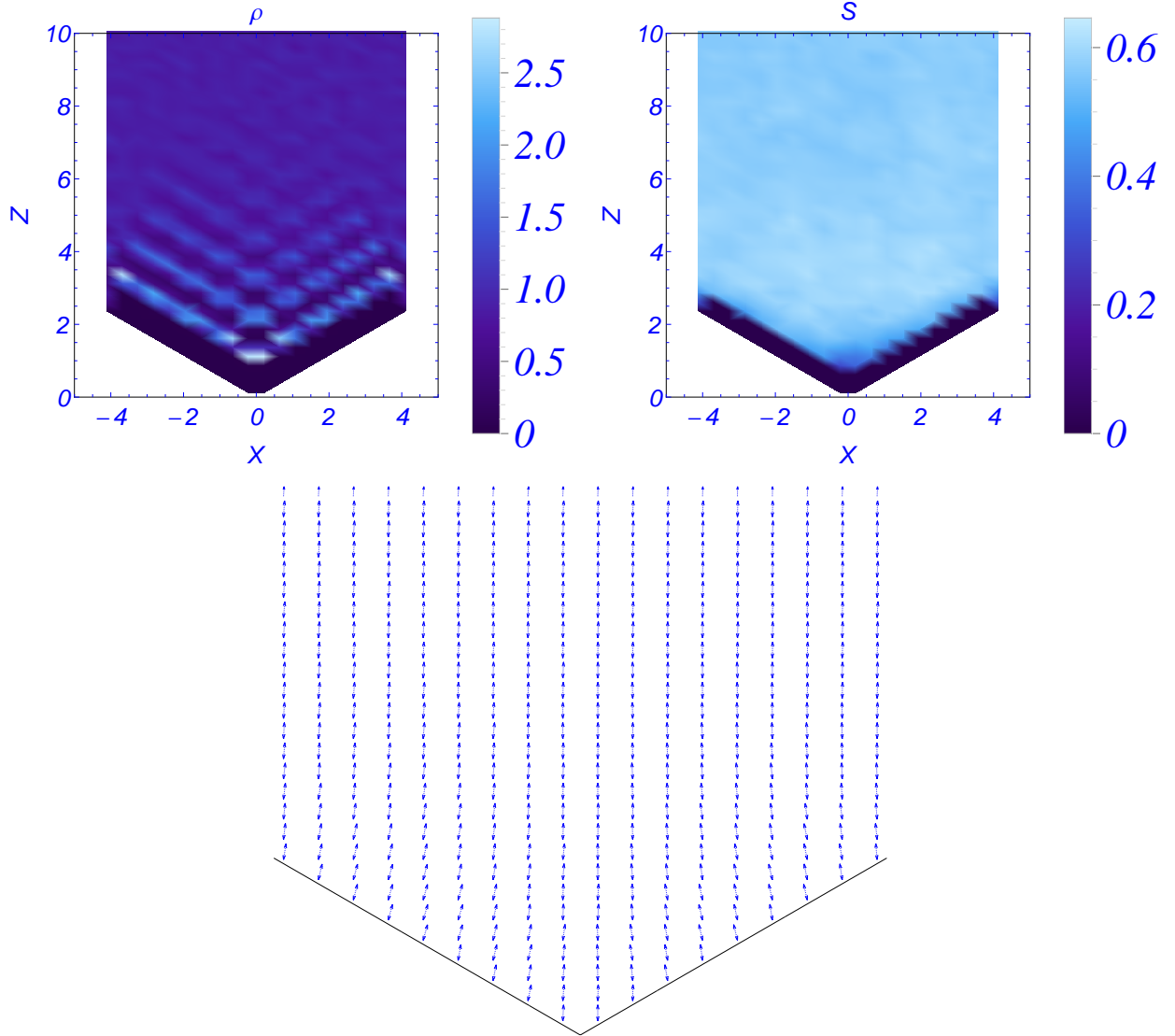


Figura 6.1: Perfil de densidad de partículas (figura superior izquierda), de parámetro de orden S (figura superior derecha) y campo de vectores directores locales (figura inferior) de un nemático en contacto con un sustrato triangular con $\alpha = \pi/6$.

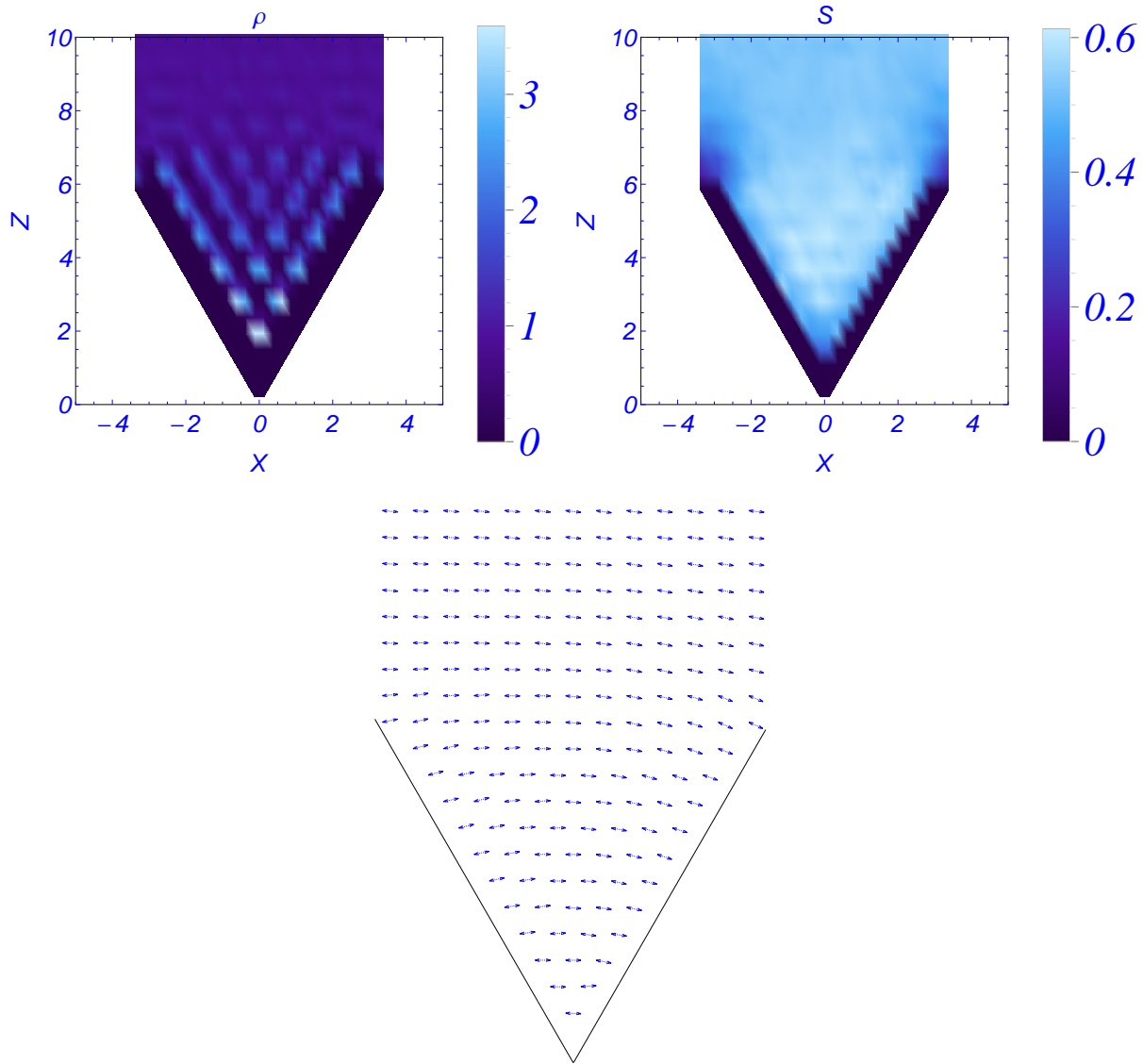


Figura 6.2: Igual que Fig. 6.1 con $\alpha = \pi/3$.

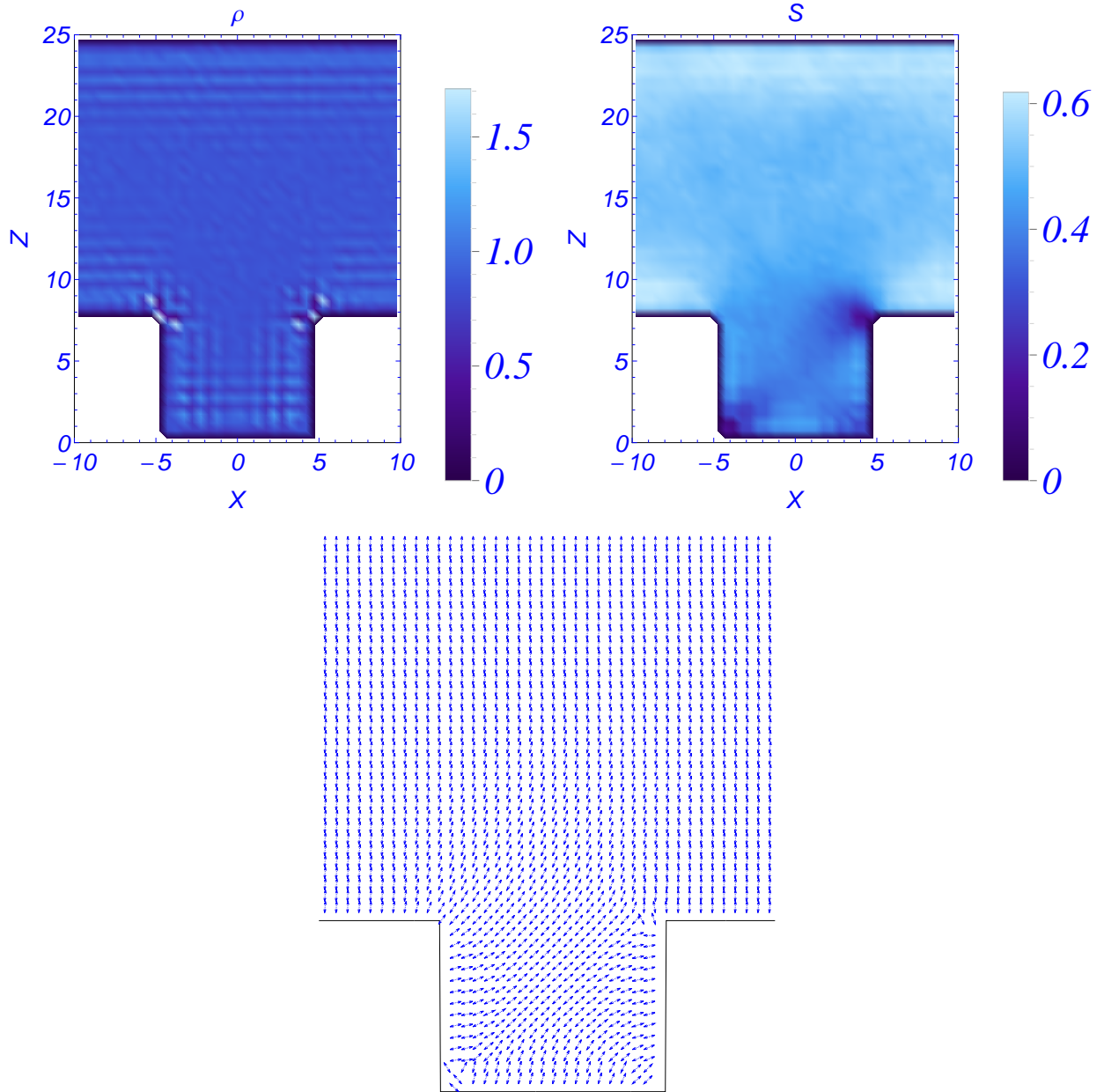


Figura 6.3: Perfil de densidad de partículas (figura superior izquierda), de parámetro de orden S (figura superior derecha) y campo de vectores directores locales (figura inferior) de un nemático en contacto con un sustrato almenado con $l_1 = l_2 = 10$ y $h = 7.5$.

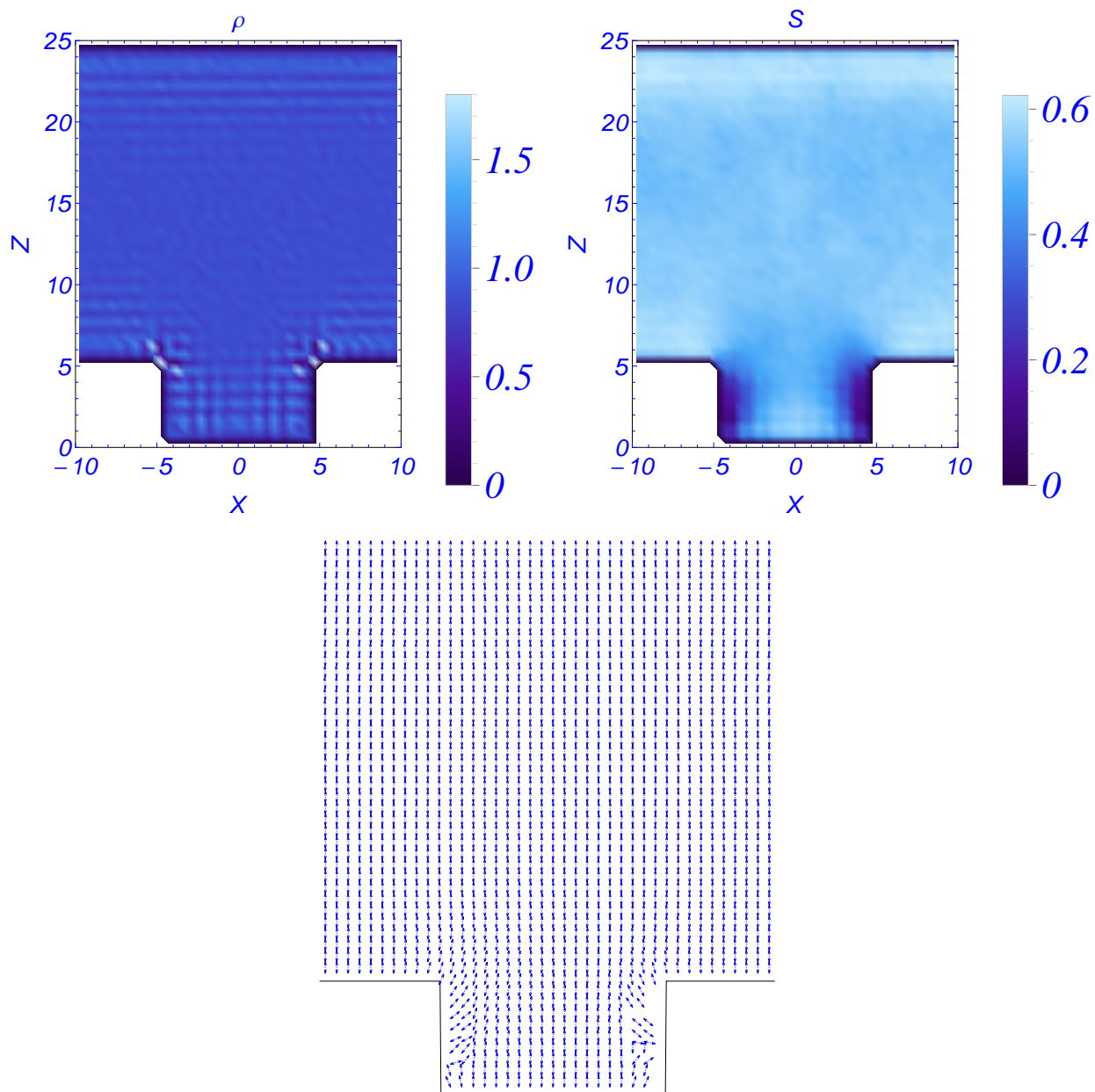


Figura 6.4: Igual que Fig. 6.3 con $h = 5.0$.

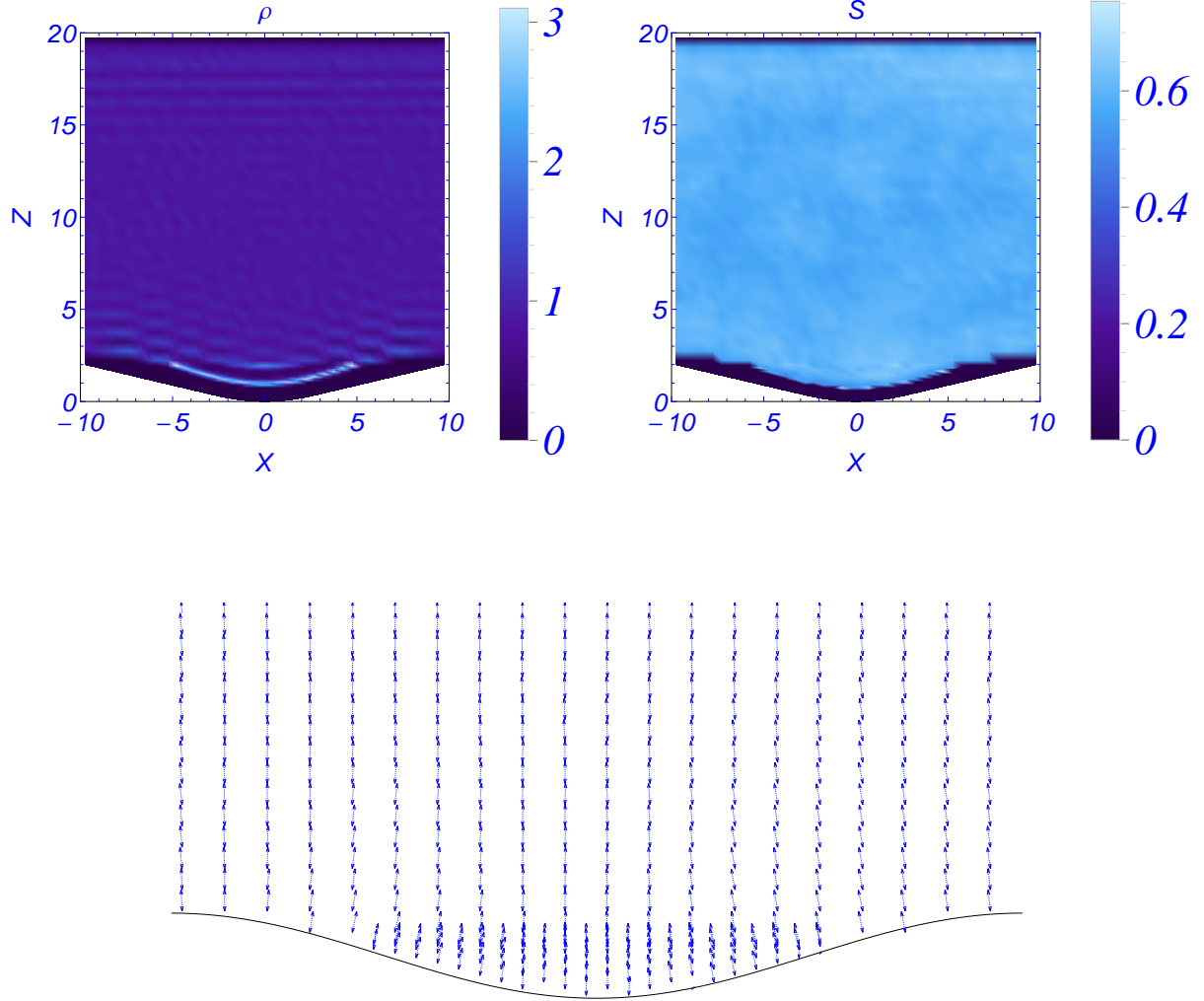


Figura 6.5: Perfil de densidad de partículas (figura superior izquierda), de parámetro de orden S (figura superior derecha) y campo de vectores directores locales (figura inferior) de un nemático en contacto con un sustrato sinusoidal con $L = 10$ y $A = 1.0$.

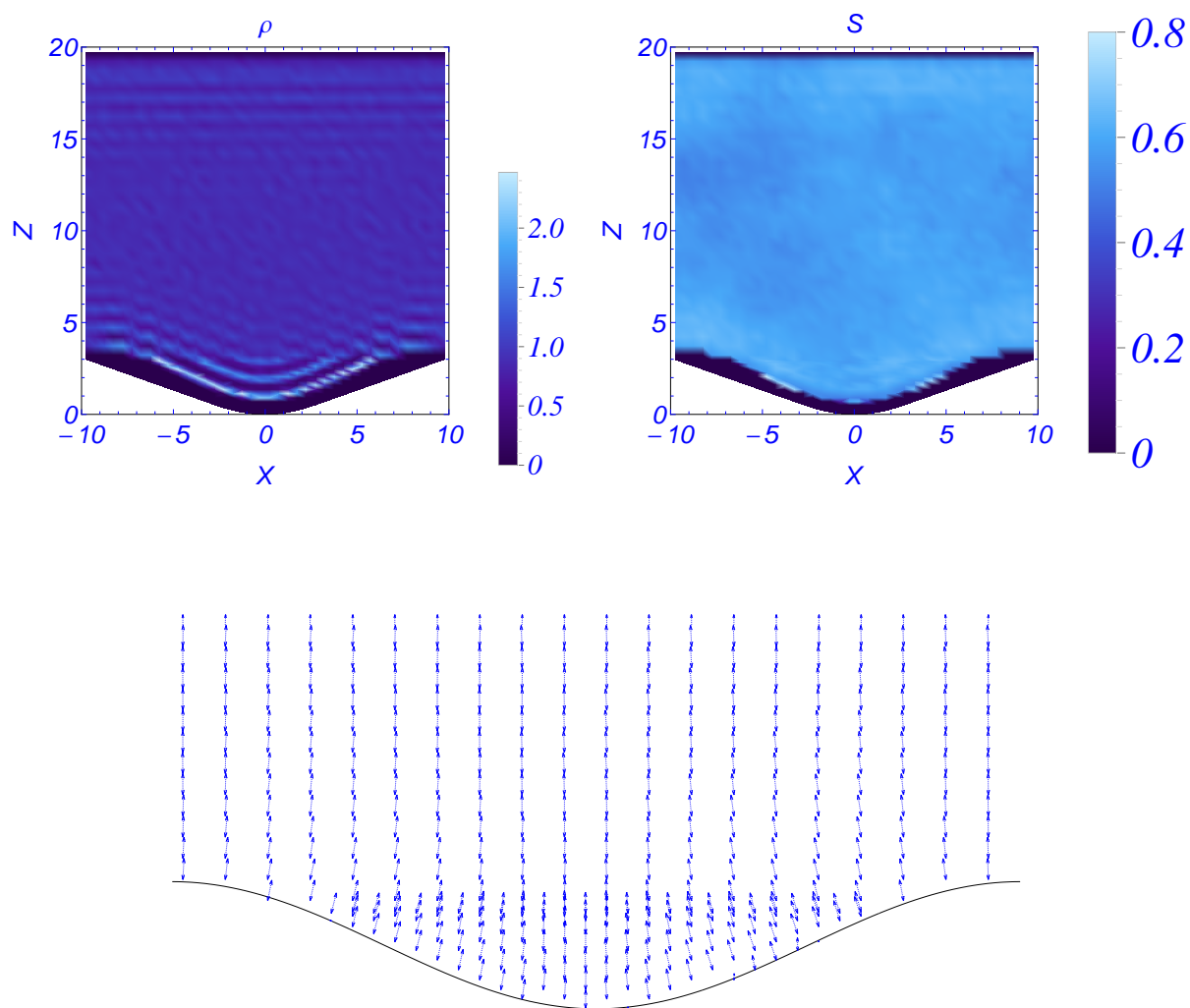


Figura 6.6: Igual que la Fig. 6.5 con $A = 1.5$

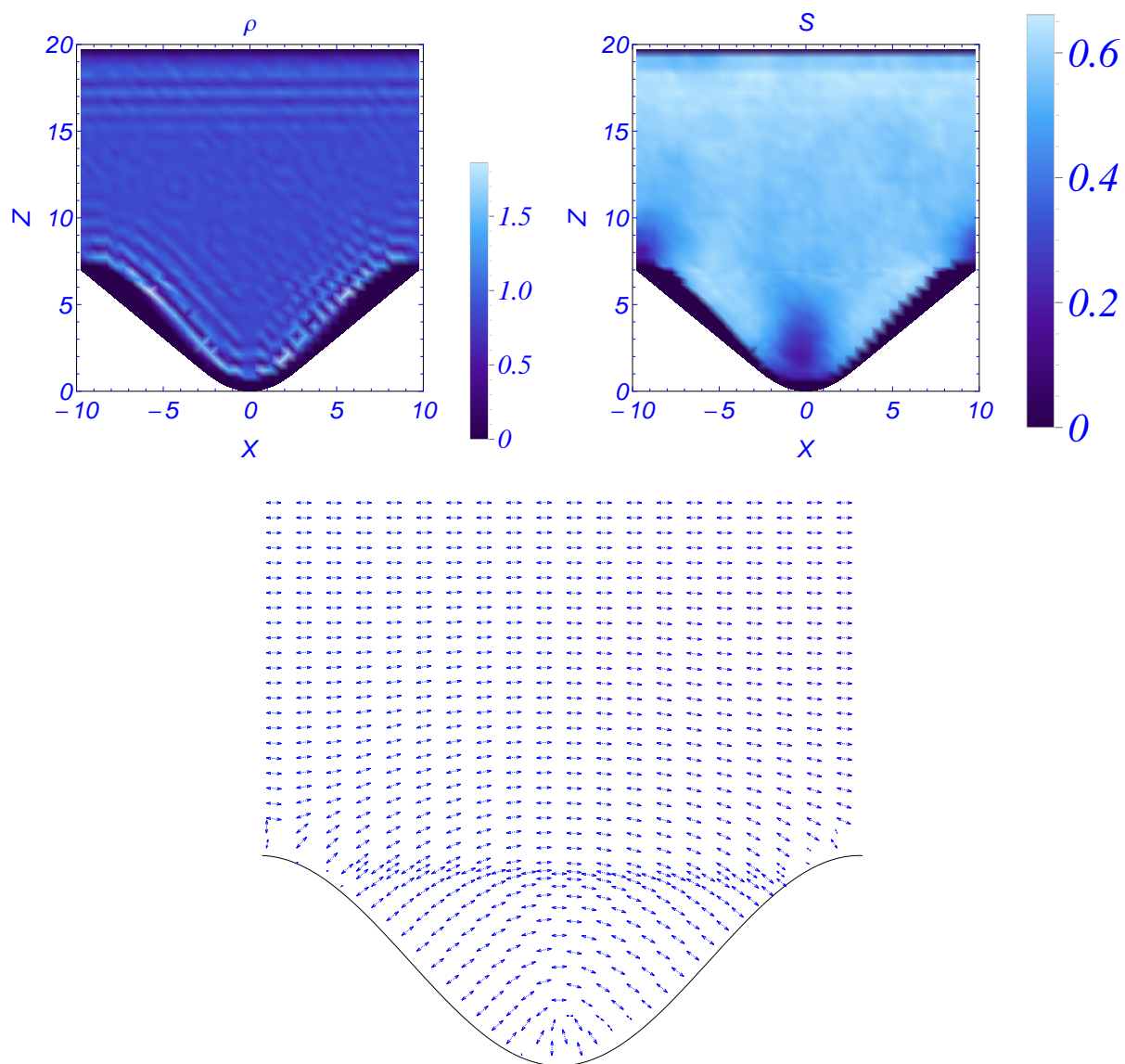


Figura 6.7: Igual que la Fig. 6.5 con $A = 3.5$

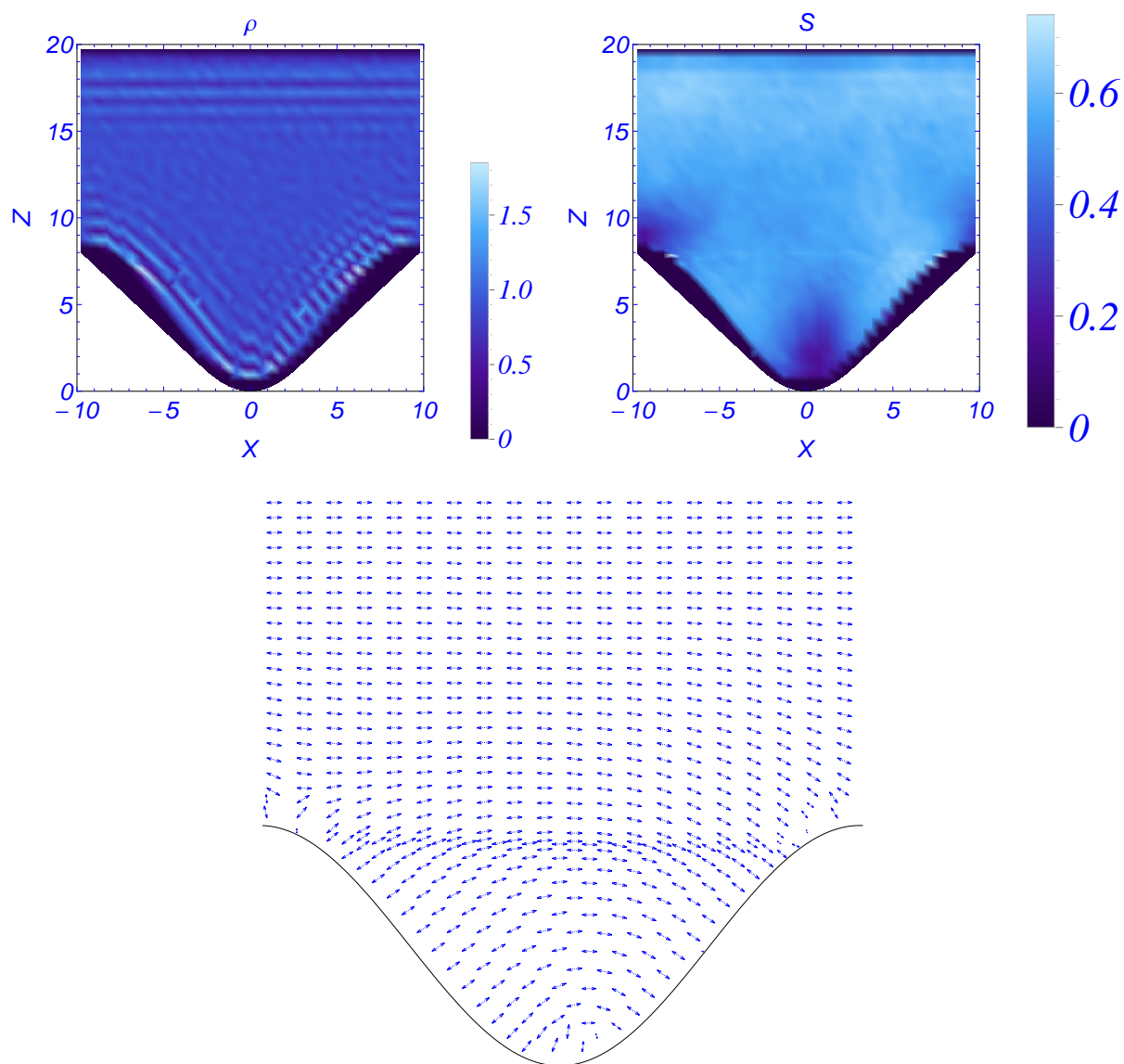


Figura 6.8: Igual que la Fig. 6.5 con $A = 4.0$

Capítulo 7

Transiciones de mojado y rellenado

7.1. Introducción

En este Capítulo analizaremos la fenomenología de mojado de un cristal líquido nemático en presencia de sustratos estructurados, y en particular las transiciones de mojado y rellenado. El interés en entender estas transiciones, al igual que dijimos en las transiciones de anclaje, es doble. Por un lado está el interés, desde el punto de vista fundamental, de entender el comportamiento de fluidos complejos como es el caso de cristales líquidos en contacto con superficies estructuradas. Por otro lado, son de interés sus aplicaciones tecnológicas, como por ejemplo la de la industria microfluídica, entre otras [36–38, 40, 60, 71]. Tal y como ocurre en fluidos simples, un fluido nematígeno en fase isótropa en contacto con un sustrato estructurado que favorece la orientación local de sus moléculas puede encontrarse en distintos estados (véase la Fig. 7.1. En el estado seco el orden orientacional está circunscrito a una capa de espesor molecular sobre el sustrato, estando desordenado orientacionalmente en el resto del volumen del fluido. Otro estado que puede presentarse es el estado rellenado, en el que el fluido presente en las hendiduras del sustrato posee un orden orientacional local, correspondiente a la fase nemática, aunque la anchura de dicha capa es del orden de la amplitud de la rugosidad del sustrato. Este estado puede presentarse en condiciones de coexistencia nemático-isótropo como fuera de ellas. Finalmente, el estado mojado corresponde a una situación en la que se forma una capa de fase nemática de anchura macroscópica que se interpone entre la fase isótropa de volumen y el sustrato. Cambiando las condiciones termodinámicas del fluido, se puede pasar de un estado superficial a otro. Así, la transición de

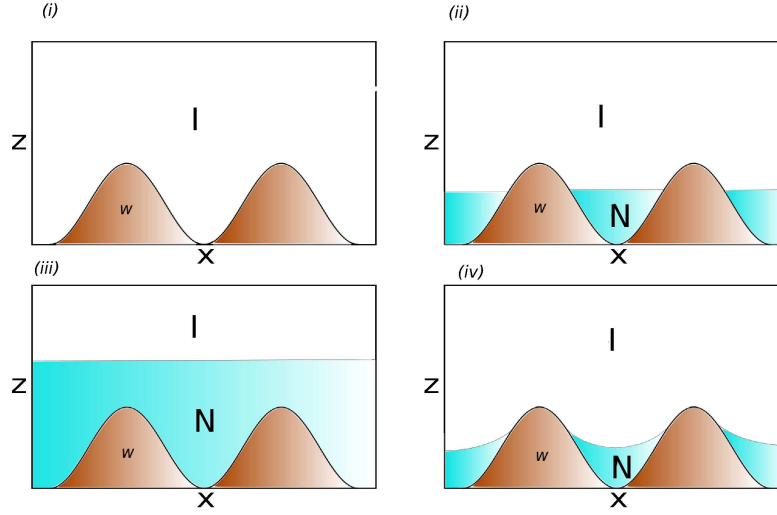


Figura 7.1: Esquema de los estados superficiales de un fluido nematógeno isotrópico en contacto con un sustrato estructurado: (a) estado seco, (b) estado rellenado (coexistencia isotropo-nemático), (c) estado mojado (coexistencia isotropo-nemático) y (d) estado rellenado (fuera de coexistencia).

rellenado consiste en el paso de un estado seco a uno rellenado. Por otro lado, la transición de mojado corresponde a una transición entre una fase seca o rellenada y una de mojado.

Desde el punto de vista macroscópico, el fenómeno de mojado se describe mediante argumentos termodinámicos. El ángulo de contacto ψ de una gota de líquido nemático *suficientemente grande* en equilibrio con su fase isotrópica en una superficie plana está relacionado con las tensiones superficiales isotropo-nemático σ_{ni} , sólido-nemático σ_{ns} y sólido-isótropo σ_{is} mediante la ley de Young $\cos \psi = \frac{\sigma_{ni} - \sigma_{ns}}{\sigma_{is}}$, y mientras este ángulo no sea nulo se dice que el sistema está en una fase de mojado parcial. Cuando $\psi = 0$, la gota se desparrama sobre la superficie, mojándola. Esto se conoce como transición de mojado. Desde un punto de vista microscópico, esta transición está caracterizada por el valor del parámetro de orden de la transición, cuyo valor está relacionado con la inversa de la anchura de la película de líquido nemático que moja la superficie [23]. La transición de mojado se da, cuando dicha anchura diverge. Si nos fijamos en la interfase isotropo-nemático, la transición de mojado ocurre cuando aquella deja de estar en contacto con la superficie. La rugosidad altera las propiedades de mojado de las superficies.

Por ejemplo, si suponemos que la transición de mojado ocurre entre el estado seco y el mojado, podemos establecer termodinámicamente la ley de Wenzel, que expresa la relación que existe entre el ángulo de contacto de la gota y la superficie de un sustrato estructurado cuando la fase seca y la mojada están en equilibrio $\cos \psi = r \cos \psi_\pi$, con ψ_π el ángulo de contacto en la superficie plana y r la rugosidad del sustrato. Esta ley contiene y generaliza a la de Young, en el caso de sustratos con estructura. Dado que la superficie efectiva es mayor que la del caso plano ($r \geq 1$, dándose la igualdad para el caso plano) todas las propiedades de mojado se amplifican [25]. ES decir, conseguimos superficies más hidrófobas, o más hidrófilas, puesto que las interfases son mayores y las energías implicadas aumentan en la misma proporción. Sin embargo, la presencia de estados rellenados, las distorsiones elásticas, etc. pueden alterar esta predicción, especialmente cuando la rugosidad está en la escala micrométrica.

Este problema ha sido estudiado en la literatura en el contexto del modelo de LdG [23, 25, 39], para los sustratos triangular, sinusoidal y almenado. Sin embargo, por razones computacionales sólo se podían considerar sistemas con periodos y rugosidades relativamente pequeñas. El objetivo del estudio presentado en este Capítulo es generalizar el modelo de FO modificado que consideramos para el estudio de las transiciones de anclaje a situaciones interfaciales tales como las mostradas en la Fig. 7.1, lo que nos permitirá ampliar el rango de escalas especiales. En este estudio sólo consideraremos los sustratos sinusoidales y almenados.

7.2. Metodología

Vamos a considerar la fenomenología interfacial para condiciones termodinámicas de coexistencia entre la fases isótropa y nemática. Por tanto, las contribuciones de la energía libre que determinarán los estados superficiales serán las tensiones superficiales asociadas a las distintas interfases, la contribución elástica asociada a las distorsiones del director nemático en las regiones de fase líquido y las contribuciones asociadas a las distintas singularidades del campo orientacional. Para establecer la conexión con los estudios previos [23, 25], tomaremos las expresiones de las tensiones superficiales y constantes elásticas, así como las contribuciones a la energía libre de los núcleos de los defectos, las que corresponden al modelo de LdG para $\tau = 1$ y $\kappa = 2$, por lo que el anclaje en la interfase isótropo-nemático será planar degenerado. Asimismo, se consideraron condiciones de anclaje homeotrópico en el sustrato. Además, consideraremos valores del periodo en X del sustrato λ lo suficientemente grandes como para que, de manera efectiva, se puedan

considerar condiciones de anclaje fuerte en ambos casos. Así, consideraremos los tres tipos de configuraciones interfaciales que se muestran en la Fig. 7.1. Para el caso del estado seco, la energía libre por periodo y unidad de longitud en el eje Z viene dada por la expresión:

$$F_z = F_s^s \equiv \tilde{\sigma}_{is} s_{\mathcal{L}} \quad (7.1)$$

donde $s_{\mathcal{L}}$ es la longitud del perfil del sustrato en un periodo, y $\tilde{\sigma}_{is}$ es una tensión superficial efectiva isótropo-sustrato. Su valor depende de si la intensidad del anclaje fluido-sustrato. Si $w < w_m$, donde $w_m \approx 0.178$ es el valor de w para la transición de mojado, entonces $\tilde{\sigma}_{is}$ coincide con la tensión superficial isótropo-nemático descrita en el Apéndice A. En caso contrario, cabe esperar que se forme una película de nemático entre el sustrato y la fase isótropa de una anchura de al menos varios diámetros moleculares. Sin embargo, la textura del nemático en la capa depende de su anchura. Si dicha capa es muy ancha, la textura con energía libre mínima correspondería a la que satisface las distintas condiciones de anclaje en el sustrato y la interfase isótropo-nemático, lo que conlleva una distorsión elástica al pasar del sustrato a la interfase. La energía libre por unidad de área de esta textura sería $\sigma_{ns} + \sigma_{ni}^{\parallel} + K\pi^2/8d$, donde d es la anchura de la capa. Sin embargo, si la capa tiene una anchura moderada, el campo director es homogéneo y homeotrópico a lo largo de ella. En este caso su energía libre por unidad de área sería $\sigma_{ns} + \sigma_{ni}^{\perp}$. Por tanto, la capa homogénea será la más favorable energéticamente si $d < K\pi^2/8(\sigma_{ni}^{\perp} - \sigma_{ni}^{\parallel})$, que para las condiciones consideradas es $d \approx 55\xi_0$. Un fenómeno superficial se observa para nemáticos confinados en celdas híbridas [30]. Dado que vamos a considerar valores de λ moderados, en los que la anchura de la capa debe ser mucho menor que λ , consideraremos en todos los casos la capa homogénea. Por tanto, $\tilde{\sigma}_{is}$ satisface la siguiente expresión:

$$\tilde{\sigma}_{is} = \text{mín}(\sigma_{is}, \sigma_{ns} + \sigma_{ni}^{\perp}) \quad (7.2)$$

Respecto al estado de mojado, su energía libre por periodo y unidad de longitud se puede obtener a partir de la energía libre por periodo y unidad de longitud de un nemático en contacto con un sustrato $F_z^{Nem.}$ como:

$$F_z = F_z^m \equiv F_z^{Nem.} + \sigma_{ni}^{\parallel} \lambda \quad (7.3)$$

Nótese que formalmente tomamos la anchura de la capa nemática infinita, por lo que la posible contribución elástica debida a las distorsiones del director al pasar del anclaje favorecido por el sustrato por encima de él y el anclaje planar inducido por la interfase es despreciable. La contribución $F_z^{Nem.}$ se calcula de la manera descrita en el Capítulo 5:

$$F_z^{Nem.} = \sigma_{ns} s_{\mathcal{L}} + F_{e,z} + F_{n,z} \quad (7.4)$$

donde σ_{ns} es la tensión superficial nemático-sustrato, y $F_{e,z}$ y $F_{n,z}$ son, respectivamente, las contribuciones elásticas y de los núcleos de las singularidades a la energía libre. Dado que puede haber distintas texturas nemáticas para un mismo sustrato, se pueden observar distintos estados de mojado.

Finalmente, para los estados de rellenado hay regiones del fluido que se encuentran en el estado nemático, mientras que el resto está en la fase isotrópica. En todos los casos que trataremos, la región nemática se encontrará localizada entre una porción del sustrato y la interfase isotrópico-nemático, mientras que el resto del sistema se encontrará en la fase isotrópica. Ésta última en una frontera libre cuya localización y forma es desconocida *a priori*. Por tanto, el procedimiento a seguir para identificar el estado de rellenado sería el siguiente. Para cada configuración interfacial y de disclinaciones en el volumen del nemático, se evalúa la energía libre por periodo y unidad de longitud en Z de la siguiente manera:

$$F_z = F_z^r \equiv \tilde{\sigma}_{is}(s_{\mathcal{L}} - s_{Nem.}) + \sigma_{ns}s_{Nem.} + \sigma_{ni}^{\parallel}s_{Int.} + F_{e,z} + F_{n,z} \quad (7.5)$$

donde $s_{Nem.}$ es la longitud del perfil del sustrato que está en contacto con el nemático, $s_{Int.}$ es la longitud de la proyección de la interfase isotrópico-nemático en el plano XY , y $F_{e,z}$ y $F_{n,z}$ son, respectivamente, las contribuciones elásticas y de los núcleos de las singularidades a la energía libre asociadas a la región de nemático. Como ahora esta región es finita, para obtener la contribución elástica a la energía libre se usarán los métodos de los elementos de contorno descritos en el Capítulo 3 convenientemente modificados para tener en cuenta la presencia de dos fronteras (el sustrato y la interfase isotrópico-nemático). Por otro lado, entre las distintas singularidades en el campo de orientaciones, pueden encontrarse, además de las ya descritas para un sustrato en contacto con una fase nemática, disclinaciones nucleadas en las interfases y singularidades asociadas a las líneas triples sustrato-nemático-isotrópico. De esta manera, se obtiene el funcional de energía libre asociado a los estados de rellenado, que será un funcional respecto a las configuraciones interfaciales isotrópico-nemático, y una función respecto a las coordenadas de las posibles disclinaciones que puedan presentarse en el seno del nemático. El estado de rellenado de equilibrio será aquél que minimice el funcional. Dicha minimización puede realizarse, por ejemplo, discretizando la interfase isotrópico-nemático y minimizando numéricamente respecto a las coordenadas de los nodos de la interfase y las posiciones de las disclinaciones. Sin embargo, en este trabajo realizaremos una simplificación adicional. Dado que estudiaremos valores de λ moderados y que estamos en condiciones de coexistencia isotrópico-nemático, consideraremos que la interfase isotrópico-nemático es plana y paralela al plano XZ . Este resultado es coherente con los observados para los estudios previos con el modelo de LdG [23, 25]. Por tanto, las

distintas configuraciones interfaciales se conseguirán colocando la interfase en distintas alturas. En esta aproximación, el funcional se convierte en una función de pocas variables, que se minimiza usando técnicas como el método de los gradientes conjugados.

7.3. Sustrato sinusoidal

A continuación pasamos a presentar los resultados obtenidos para el sustrato sinusoidal cuyo perfil viene dado por $f(x) = A(1 - \cos qx)$, con A siendo la amplitud y el número de ondas $q = \frac{2\pi}{\lambda}$, donde λ es el periodo del sustrato. En este sustrato estudiamos tres casos: $\lambda = 40\xi_0$, $\lambda = 100\xi_0$, $\lambda = 1000\xi_0$ (por comodidad, de aquí en adelante tomaremos $\xi_0 = 1$). En cada caso, usamos un amplio rango de amplitudes A . Para este sustrato, $s_{\mathcal{L}}$ viene dado por la expresión:

$$s_{\mathcal{L}} = 2 \int_0^{\frac{\lambda}{2}} dx \sqrt{1 + (f'(x))^2} = 2 \int_0^{\frac{\lambda}{2}} dx \sqrt{1 + (qA)^2 \sin^2 qx} = \frac{2}{q} E\left(\frac{q\lambda}{2} \mid -(qA)^2\right) = \frac{2\lambda}{\pi} E(-(qA)^2) \quad (7.6)$$

donde $f'(x) = df/dx$ y $E(x)$ y $E(x|y)$ son las integrales elípticas de segunda especie completa e incompleta, respectivamente [16]. Respecto a $s_{Nem.}$ para el estado de relleno, su valor depende de la altura de la interfase h_{intf} . Si $h_{intf} > 2A$, entonces $s_{Nem.} = s_{\mathcal{L}}$, mientras que en caso contrario la interfase isotrópico nemático hace contacto con el sustrato para posiciones $x = \pm x_h$, donde $x_h = \frac{1}{q} \arccos(1 - h_{intf}/A)$. En este caso, $s_{Nem.}$ tiene la siguiente expresión:

$$s_{Nem.} = 2 \int_0^{x_h} dx \sqrt{1 + (f'(x))^2} = 2 \int_0^{x_h} dx \sqrt{1 + (qA)^2 \sin^2 qx} = \frac{\lambda}{\pi} E(qx_h \mid -(qA)^2) \quad (7.7)$$

Respecto a las contribuciones elásticas a la energía libre, para el estado de mojado se evalúa de la misma manera que se hizo en el Capítulo 5. Existirán dos posibles estados de mojado. En primer lugar, está un estado sin defectos donde la textura nemática cerca del sustrato es N^\perp , y que es la más estable para rugosidades pequeñas. Por otro lado, hay un estado con defectos caracterizado por una textura N^\parallel cerca del sustrato, y que es la que tiene menor energía libre para rugosidades grandes. En cuanto al estado de relleno tenemos que tener en cuenta el dominio situado entre el sustrato

y la interfase isotropo-nemático, donde se imponen una condición de anclaje planar. Hay que notar que, si $h_{intf} \leq 2A$, el orden orientacional se frustra en las líneas triples isotropo-nemático-sustrato, dando lugar a la aparición de singularidades en el campo de orientaciones caracterizadas por cargas topológicas $I^{pt} = 1 - \frac{\pi}{2\theta_{pt}}$, donde θ_{pt} es el ángulo que forma la interfase con el sustrato en la línea triple.

Además, en general se nuclearán disclinaciones en el seno del nemático. Tras considerar distintas opciones, se comprobó que las configuraciones que dan menor energía libre son aquéllas en las que se nuclea disclinaciones de carga topológica $+1/2$ sobre los mínimos del sustrato si $h_{intf} < 2A$, y la que tiene disclinaciones de carga $+1/2$ sobre los mínimos y disclinaciones de carga $-1/2$ sobre los máximos de los sustratos. En ambos casos, la textura obtenida en el seno del nemático es similar a la que corresponde a la textura N^{\parallel} cuando hay un nemático en volumen (véase Capítulo 5). Además, las posiciones de las disclinaciones son prácticamente las mismas que las obtenidas con el nemático en volumen, excepto para valores de h_{intf} pequeños (disclinaciones de carga $+1/2$) o ligeramente por encima de $2A$ (disclinaciones de carga $-1/2$). La contribución singular a la energía libre elástica por periodo y unidad de longitud en Z se puede obtener de manera analítica usando las técnicas detalladas en el Capítulo 5, obteniéndose que para $h_{intf} > 2A$ [27]

$$F_{e,z}^s = \frac{K\pi}{2} \ln \lambda - \frac{K\pi}{8} \left(4 \ln q\lambda - 2 \ln 2 \right. \quad (7.8)$$

$$\begin{aligned} & -2 \ln(\cosh(q(h_{du} - h_{dd})) + 1) \\ & + \ln(\cosh(2q(h_{du} - 2A)) - 1) \\ & + \ln(\cosh(2qh_d) - 1) \\ & - \ln(\cosh(q(h_u + h_d)) + 1) \\ & - \ln(\cosh(q(h_u + h_d - 4A)) + 1) \\ & - \ln(\cosh(q(h - h_u)) - 1) \\ & + \ln(\cosh(q(h - h_u)) + 1) \\ & + \ln(\cosh(q(h - h_d)) + 1) \\ & - \ln(\cosh(q(h - h_d)) - 1) \\ & - \ln(\cosh(q(h + h_u - 4A)) - 1) \\ & + \ln(\cosh(q(h + h_u - 4A)) + 1) \\ & + \ln(\cosh(q(h + h_d)) + 1) \\ & \left. - \ln(\cosh(q(h + h_d)) - 1) \right) \quad (7.9) \end{aligned}$$

siendo h_d la altura la disclinación situada sobre el mínimo del sustrato y h_u es la de la disclinación situada sobre el máximo del mismo. Por otro lado, si $h_{intf} < 2A$

$$F_{e,z}^s = \frac{K(2I^{pt}\theta_{pt} + \pi(1/2 - I^{pt}))}{2} \ln \lambda \quad (7.10)$$

$$\begin{aligned} & + \frac{K\pi}{4} \left(\frac{1}{2}(-2 \ln q\lambda + 2 \ln 2 \right. \\ & + \ln(\cosh(q(h_{intf} - h_d)) - 1) \\ & + \ln(\cosh(q(h_{intf} + h_d)) - 1) \\ & \quad - \ln(\cosh(2qh_d) - 1)) \\ & + 2I^{pt}(-\ln(1 - \cos(qx_h)) \\ & + \ln(\cosh(q(h_{intf} - h_d)) - \cos(qx_h)) \\ & \quad \left. + q(h_{intf} - h_d)) \right) \end{aligned} \quad (7.11)$$

La parte no singular se obtendrá mediante resolución numérica de la ecuación de Laplace. Finalmente, las contribuciones de los núcleos de las disclinaciones y las singularidades asociadas a las líneas triples se obtuvieron en el Capítulo 4.

Como ejemplo, la Figura 7.2 muestra la energía libre por periodo y unidad de longitud en Z , F_z , de un estado de relleno en función de la posición de la interfase para $\lambda = 100$ y $qA = 2.51$ y dos valores de la intensidad de anclaje ($w = 0.2$ y $w = 0.25$), que se encuentran por encima de su valor para la transición de mojado de un sustrato plano. Se puede ver que para $h_{intf} < 2A$, F_z disminuye hasta alcanzar un mínimo local cerca de $2A$. Una vez alcanzado ese valor, la energía libre tiene un súbito aumento, para volver a decaer para $h_{intf} > 2A$, alcanzando un *plateau* que, para valores grandes de h_{intf} , converge a la energía libre por periodo y unidad de longitud del estado de mojado correspondiente a la textura N^{\parallel} . Por tanto, para $w = 0.20$ el estado de relleno es más estable termodinámicamente que el de mojado, mientras que para $w = 0.25$ ocurre lo contrario. La existencia de la barrera en energía libre entre los estados con h_{intf} mayores y menores que $2A$ es común en todos nuestros resultados, por lo que el estado de equilibrio es siempre o bien un estado de relleno con $h_{intf} < 2A$ o el correspondiente estado de mojado. Sin embargo, es importante notar que, para valores de $h_{intf} \approx 2A$ el ángulo de contacto de la interfase con el sustrato θ_{tp} es pequeño, por lo que, tal y como se discutió en el Capítulo 4, los valores obtenidos para $F_{n,z}$ asociados a la singularidad en el punto triple tienen una gran incertidumbre numérica, lo que puede afectar a la forma de F_z para esas configuraciones.

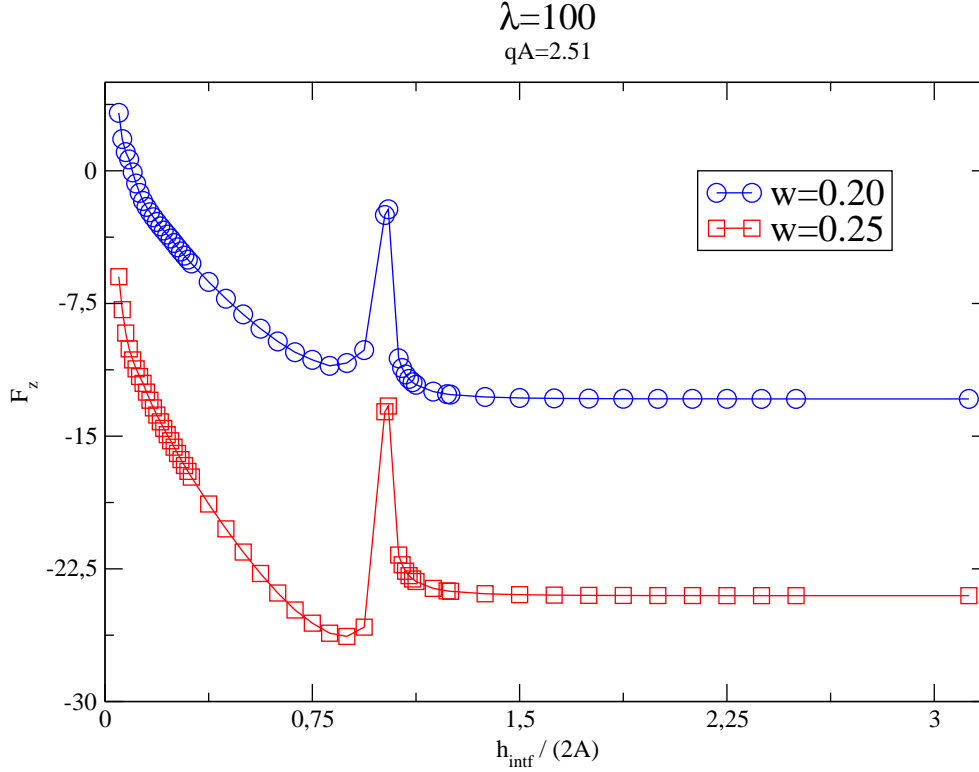


Figura 7.2: Representación de la energía libre por periodo y unidad de longitud en Z , F_z , de un estado de rellenado en función de la posición de la interfase para $\lambda = 100$ y $qA = 2.51$ con $w = 0.2$ (círculos) y $w = 0.25$ (cuadrados).

En primer lugar vamos a considerar el caso $\lambda = 40$, que ha sido estudiado previamente con el modelo de LdG. La Fig. 7.3 muestra las cuatro ramas de energías libres asociadas a estados relevantes: estados secos, estados de rellenado, estados de mojado sin defectos y estados de mojado con defectos. Puede notarse que las ramas de los estados de mojado son paralelas, ya que la diferencia en energía corresponde a la diferencia entre las energías de la textura N^{\parallel} y N^{\perp} , que es independiente de w . En este caso los estados mojados sin defectos son más estables que los que presentan defectos, aunque la estabilidad relativa de ambos estados se intercambiará al aumentar la rugosidad. Además, se observa que para valores de w el estado seco es el más estable, para valores intermedios es el estado mojado (sin defectos) u para el valor mayor es el estado de rellenado. Por tanto, se observa una transición de mojado para $w \approx 0.22$ entre el estado seco y de mojado, y una transición inversa de rellenado para $w \approx 0.25$.

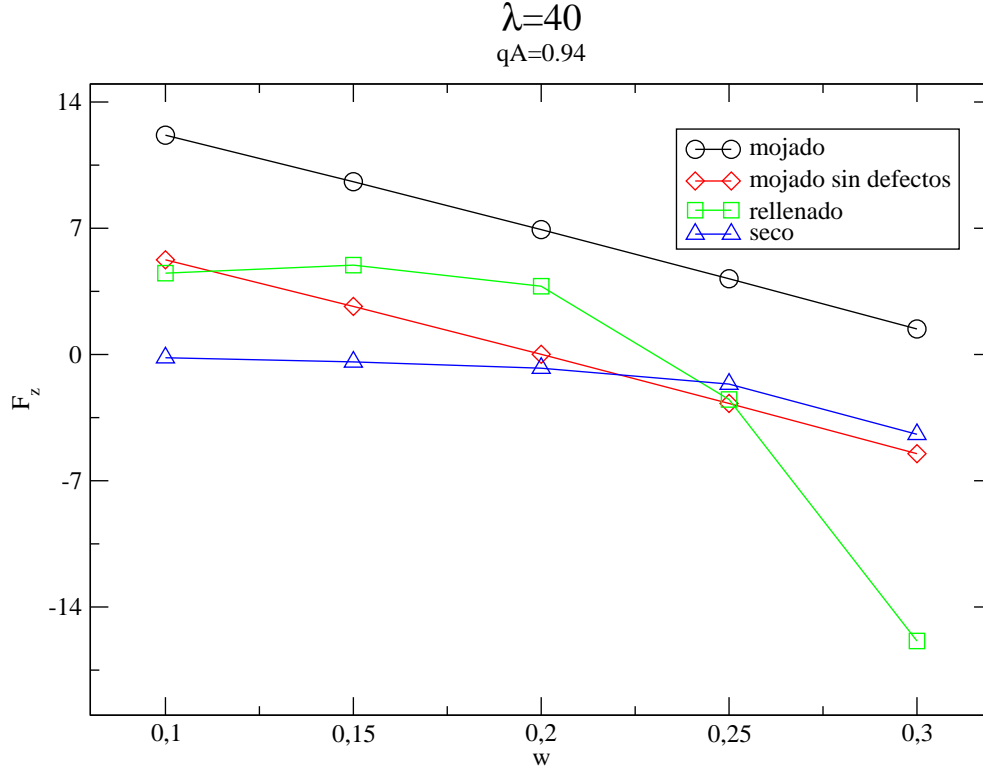


Figura 7.3: Gráfica de los valores de F_z en función de w correspondientes a $\lambda = 40$ y $qA = 0.94$ para las distintas ramas: estados secos (triángulos), estados de relleno (cuadrados), estados de mojado sin defectos (diamantes) y estados de mojado con defectos (círculos).

Al repetir este procedimiento para distintos valores de qA obtenemos un diagrama de fases como el mostrado en la Fig. 7.4. Como podemos ver, para valores de w pequeños el estado de equilibrio es el seco, mientras que para valores grandes es el estado de relleno. Este último resultado es interesante, ya que en fluidos simples el estado de mojado siempre es el más estable. Una explicación para este hecho es que, para pasar de un estado de relleno a uno de mojado, es preciso nuclear defectos, lo que es desfavorable energéticamente [23]. Para valores de qA intermedios estos son los únicos estados de equilibrio, mientras que para valores de qA pequeños y grandes aparecen estados de mojado sin defectos y con defectos, respectivamente, que se interponen entre las regiones de estabilidad de estados secos y rellenos. Aunque no lo evaluamos explícitamente, la tendencia de las distintas líneas de coexistencia indica la existencia de dos puntos triples seco-relleno-mojado.

Al comparar estos resultados con los obtenidos para el modelo de LdG

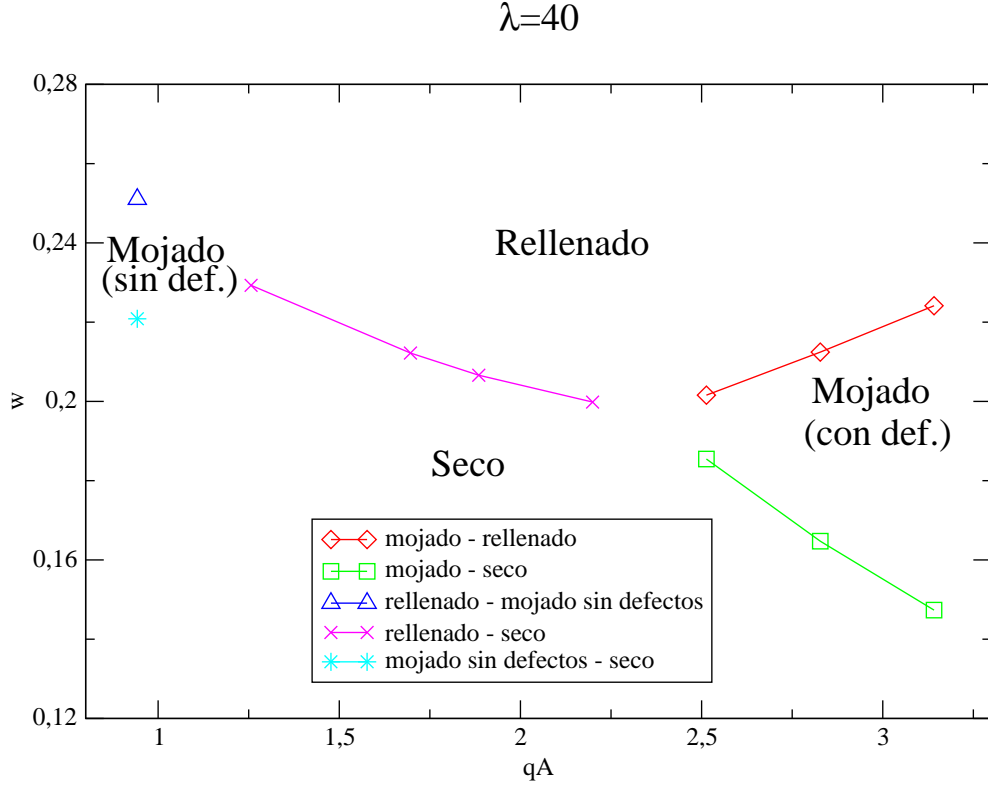


Figura 7.4: Diagrama de fases esquemático para $\lambda = 40$.

[23], vemos varias diferencias. En primer lugar, en el diagrama de fases mostrado en la Ref. [23] no aparecen estados de mojado con defectos. Por otro lado, la transición mojado sin defectos-rellenado es mucho más vertical. Ello puede estar causado por el hecho de que las condiciones de anclaje fuerte en el sustrato sinusoidal parecen ocurrir a valores de $\lambda > 80$ [23]. Además, las energías correspondientes a los estados de rellenado presentan más incertidumbre. Todo ello puede alterar el delicado equilibrio de estabilidades relativas que da lugar a este diagrama de fases.

Para $\lambda = 100$ seguimos el mismo procedimiento. De las curvas de energía libre de cada rama de estados (véase la Fig. 7.5) localizamos las líneas de coexistencia entre distintos estados superficiales y los representamos en la Fig. 7.6. Podemos observar que, respecto al diagrama de fases para $\lambda = 40$, las regiones de estabilidad de los estados mojados se han ampliado en detrimento de las regiones de estabilidad de estados de rellenado y secos. De hecho, desaparece la línea de coexistencia seco-rellenado, de manera que las tendencias de las curvas de coexistencia parecen indicar la existencia de un punto triple seco-mojado sin defectos-mojado con defectos y otro punto

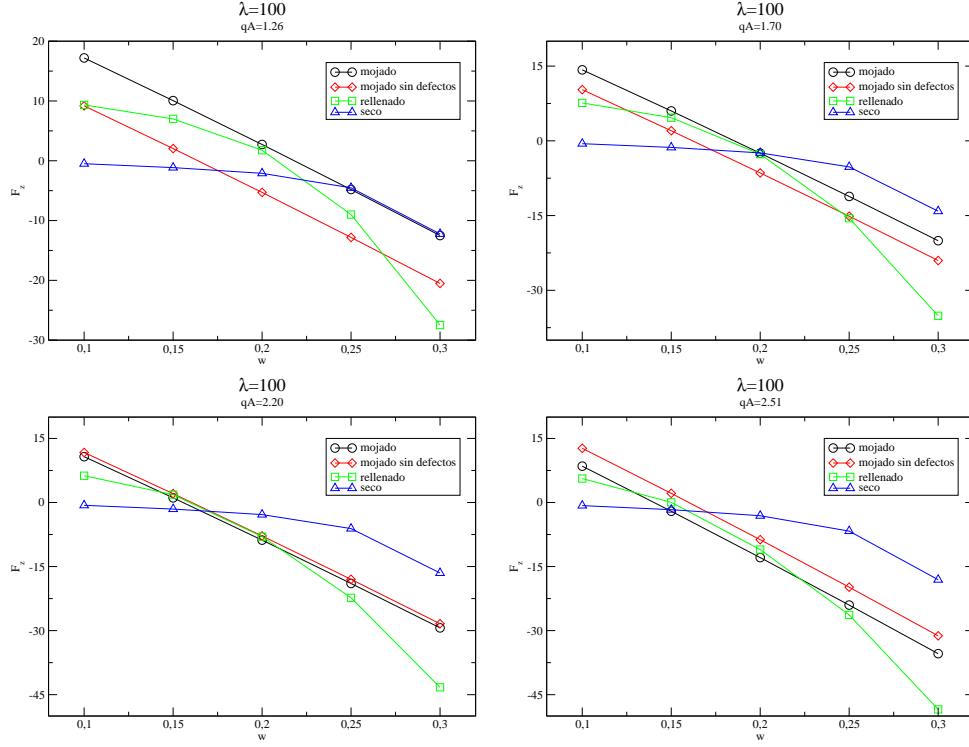
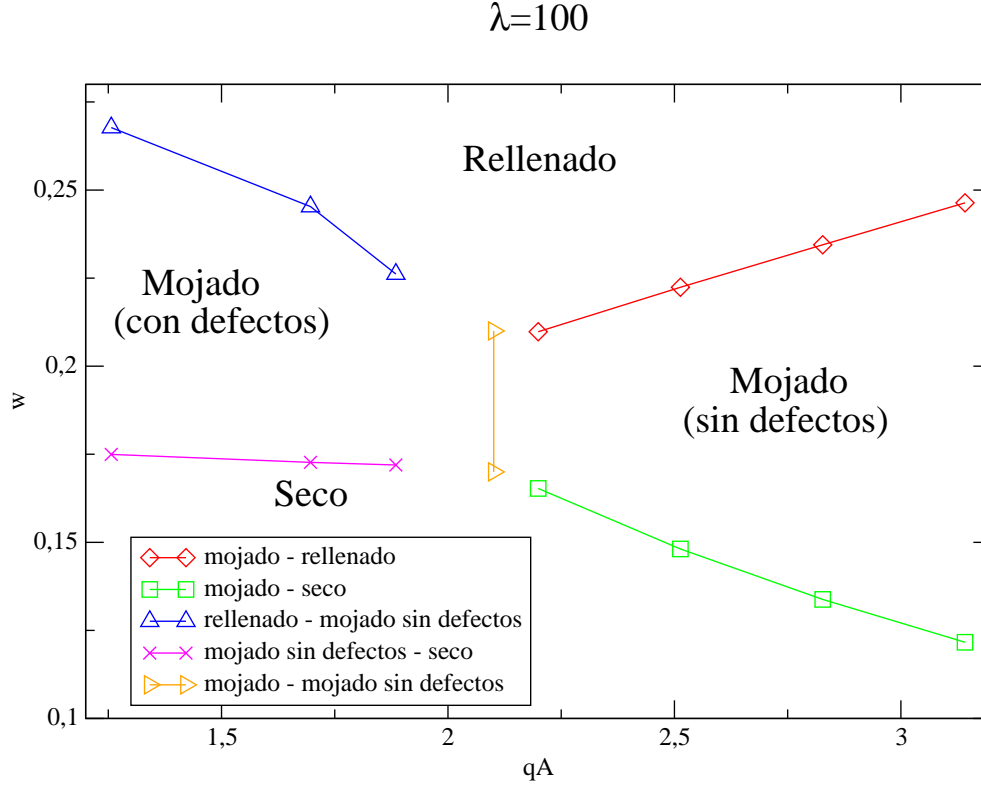


Figura 7.5: Igual que la Fig. 7.3 para $\lambda = 100$ y $qA = 1.26$ (figura superior izquierda), $qA = 1.70$ (figura superior derecha), $qA = 2.20$ (figura inferior izquierda) y $qA = 2.51$ (figura inferior derecha).

triple relleno-mojado sin defectos-mojado con defectos.

Finalmente, consideramos el caso $\lambda = 1000$. Las curvas de energía libre para los distintos estados se representan en la Fig. 7.7. Como puede verse, la energía libre de los estados relleno y mojado son muy parecidas. Esto es de esperar, ya que para $\lambda = 1000$ domina el término superficial, y además $h_{intf} \approx 2A$ para el estado de relleno. El diagrama de fases se representa en la Fig. 7.8. Como podemos ver, su topología es completamente distinta a los casos anteriores: los estados mojado con defectos han desaparecido (aunque pueden estar presentes para rugosidades mayores que las consideradas). Por otro lado, para rugosidades pequeñas hay una transición directa del estado seco al mojado sin defectos, mientras que para rugosidades grandes la región de estabilidad de los estados de relleno se interpone entre las de los estados secos y de mojado (sin defectos). Esta última característica es también observada en fluidos simples [46]. Nótese que para $\lambda \rightarrow \infty$ debe recuperarse la fenomenología observada en fluidos simple, ya que los términos superficiales de F_z son $\mathcal{O}(\lambda)$, mientras que $F_{e,z}$ es a lo sumo $\mathcal{O}(\ln \lambda)$ y $F_{n,z}$ es $\mathcal{O}(1)$. Final-

Figura 7.6: Diagrama de fases esquemático para $\lambda = 100$.

mente, por la tendencia de las líneas de coexistencia se predice la existencia de un punto triple seco-rellenado-mojado.

7.4. Sustrato almenado

Finalmente, consideraremos un sustrato almenado, con pozos de altura h , anchura l_2 y separados una distancia l_1 , por lo que el periodo $\lambda = l_1 + l_2$. Analizamos tres valores del periodo, $\lambda = 50$, $\lambda = 100$, $\lambda = 1000$, cada uno de ellos para tres relaciones entre la anchura y la separación de pozos: $l_1 = l_2$, $l_1 = 2l_2$ y $2l_1 = l_2$. En cada caso variamos el valor de h , con el fin de estudiar un amplio rango de rugosidades. En este caso, $s_{\mathcal{L}} = l_1 + l_2 + 2h$, mientras que $s_{Nem.} = s_{\mathcal{L}}$ si la posición de la interfase $h_{intf} > h$, y en caso contrario $s_{Nem.} = 2h_{intf} + l_2$. Para el cálculo de las energías libres de los estados secos y de mojado, usamos el método expuesto más arriba. Respecto a los estados de mojado, hay que considerar tres estados distintos caracterizados por tener cerca de los sustratos las texturas nemáticas similares a las de un nemático

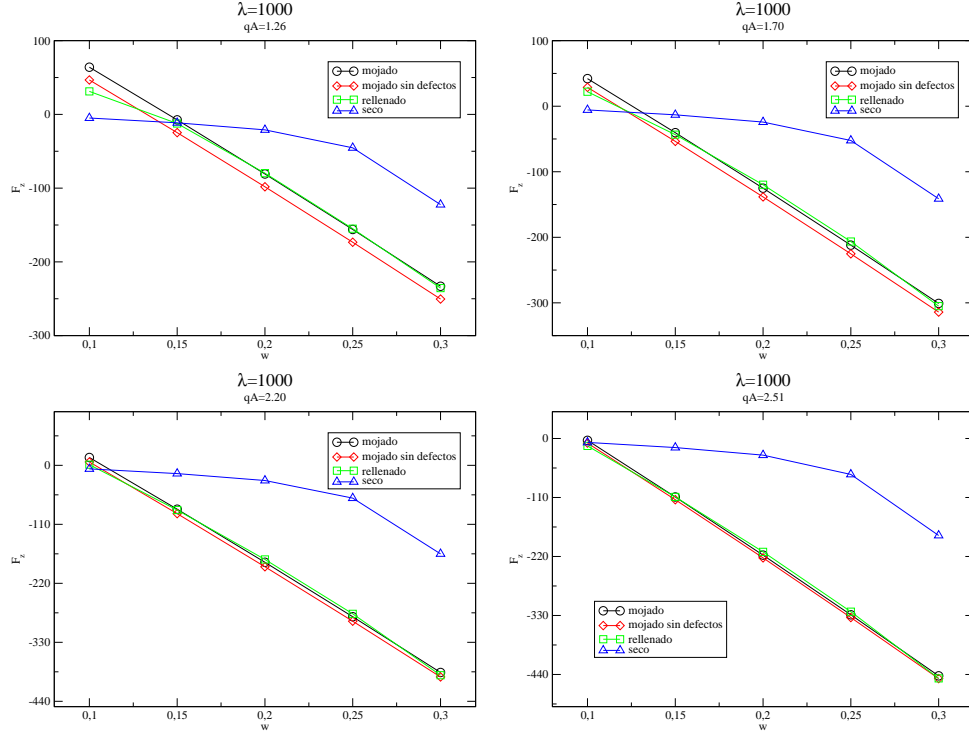


Figura 7.7: Igual que la Fig. 7.5 para $\lambda = 1000$.

en presencia de un sustrato: N_1^\perp , N_2^\perp y N_1^o .

Para los estados de relleno, hay que distinguir si $h_{intf} > h$ o no. En el primer caso, existen tres texturas distintas, asociadas a asignar a las singularidades de cada arista del sustrato los valores correspondientes a los estados N_1^\perp , N_2^\perp (ambos simétricos) y N_1^o (asimétrico) del nemático en contacto con el sustrato. Sin embargo, si $h_{intf} < h$ la configuración es distinta. De hecho, sólo aparecen dos singularidades asociadas a las aristas inferiores del sustrato que están en contacto con el nemático. Por otro lado, la línea triple isotropo-nemático-sustrato no conlleva una singularidad, debido a que no hay frustración en el campo orientacional, aunque sí dará lugar a una contribución a $F_{n,z}$. Otra vez se pueden dar tres situaciones: el estado con cargas topológicas en la aristas inferiores $I_1^b = I_2^b = +1$, el estado con $I_1^b = I_2^b = -1$ y el estado con $I_1^b = +1$ e $I_2^b = -1$ (o viceversa). Los dos primeros corresponden a texturas simétricas, mientras que el último presenta una textura asimétrica. Además de las singularidades nucleadas en las aristas, los estados simétricos presentan una disclinación de carga -1 (si $I_1^b = +1$) y -1 (si $I_1^b = -1$) [27].

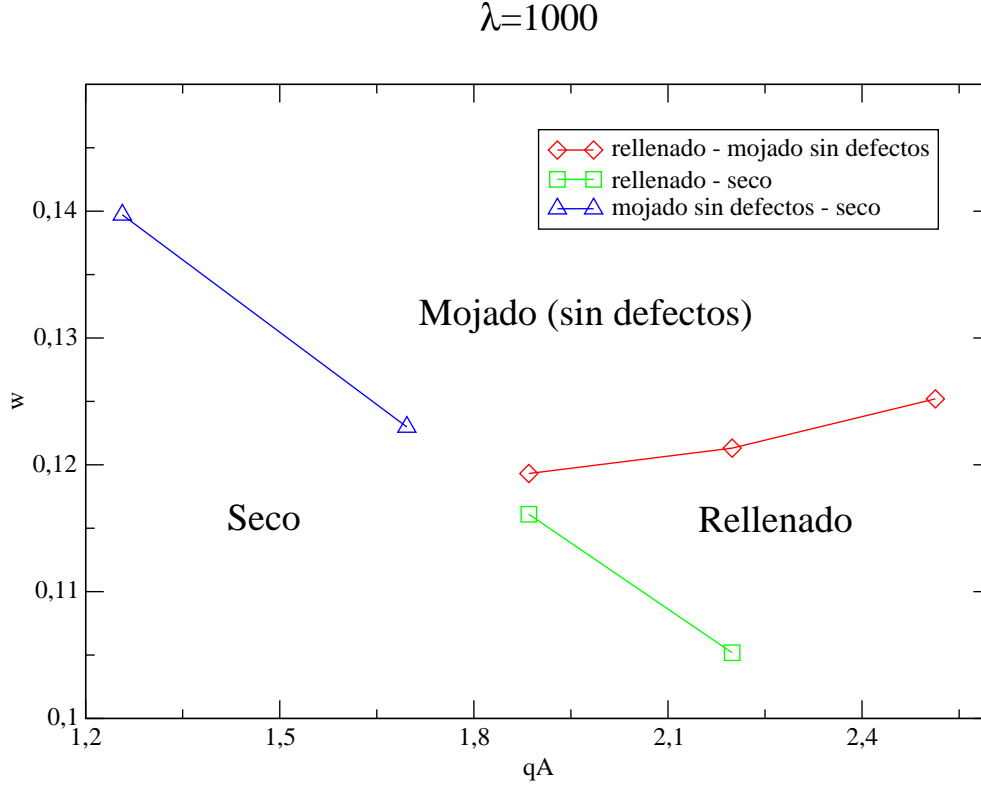


Figura 7.8: Diagrama de fases esquemático para $\lambda = 1000$.

La contribución singular a la energía elástica es, para $h_{intf} < h$:

$$\begin{aligned}
 F_{e,z}^s = & \frac{K\pi((I_2^b)^2 + (I_1^b)^2)}{4} \ln(\lambda) \\
 & + \frac{K\pi}{4} (((I_2^b)^2 + (I_1^b)^2) \ln(l_2/\lambda) - ((I_2^b)^2 + (I_1^b)^2) \ln(qh) \\
 & - \frac{1}{2} ((I_2^b + I_1^b)^2) qh + \frac{1}{2} ((I_2^b)^2 + (I_1^b)^2) \ln(2) \\
 & + \frac{1}{2} I_1^b (I_1^b + I_2^b) \ln((\cosh(qh) - 1)) \\
 & + \frac{1}{2} I_2^b (I_1^b + I_2^b) \ln((\cosh(qh) - \cos(ql_2))) \\
 & - I_2^b I_1^b \ln((1 - \cos(ql_2)))
 \end{aligned} \tag{7.12}$$

mientras que para $h_{intf} > h$ es:

$$\begin{aligned}
 F_{e,z}^s = & \frac{K\pi}{2} \frac{4}{3} \ln(\lambda) \quad (7.13) \\
 & + \frac{K\pi}{2} \left\{ \frac{4}{3} \ln(h/\lambda) - \frac{4}{3} \ln(qh) \right. \\
 & + \frac{1}{2} qh((I_2^t) + (I_1^t))((I_2^b) + (I_1^b)) \\
 & - ((I_2^t)(I_2^b) + (I_1^t)(I_1^b)) \ln(2(\cosh(qh) - 1)) \\
 & - ((I_2^t)(I_1^b) + (I_2^b)(I_1^t)) \ln(2(\cosh(qh) - \ln(ql_2))) \\
 & \left. - \frac{1}{2} (3(I_2^t)(I_1^t) + (I_2^b)(I_1^b)) \ln(2(1 - \ln(ql_2))) \right\} \\
 & + \frac{K\theta^{intf}}{4} \left\{ ((I_2^t) - (I_1^t)) (\ln(\cosh(q(h_{intf} - h)) - \cos(q(l_2 + \frac{l_1}{2}))) \right. \\
 & \quad - \ln(\cosh(q(h_{intf} - h)) - \cos(\frac{ql_1}{2}))) \\
 & \quad + (I_2^b - I_1^b) (\ln(\cosh(qh_{intf}) - \cos(q(l_2 + \frac{l_1}{2}))) \\
 & \quad \left. - \ln(\cosh(qh_{intf}) - \cos(\frac{ql_1}{2}))) \right\} \quad (7.14)
 \end{aligned}$$

siendo θ^{intf} la orientación del nemático en la interfase isótropo-nemático.

Dada la geometría tan sencilla de este sustrato, podemos obtener soluciones analíticas para la energía elástica de los estados de relleno para $h_{intf} < h$, usando la transformación de Schwartz-Christoffel ya que la región ocupada por el nemático es un rectángulo. Distinguimos los casos simétricos y asimétrico:

Texturas simétricas

Para estos casos podemos usar la mitad del rectángulo dada la mayor simetría existente en los estados simétricos (ver Fig. 7.9). Las singularidades en este caso son: un defecto de carga ± 1 y el defecto efectivo situado en la interfase isótropo-nemático. Tomamos el origen en el centro de la base del sustrato, por lo que uno de los defectos nucleados en el sustrato (recordemos que de carga ± 1 también) estará situado en $(-\frac{l_2}{2}, 0)$, el defecto efectivo en $(0, h_{intf})$ y cierra el rectángulo el punto $(-\frac{l_2}{2}, h_{intf})$. Las condiciones de contorno son: en el lado vertical izquierdo y en el horizontal superior, $\theta = 0$; en

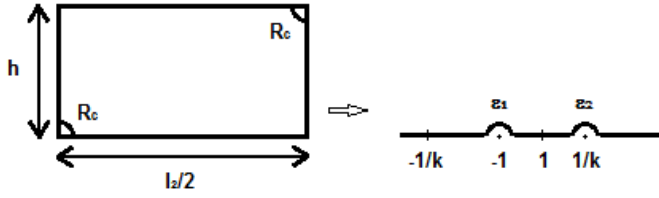


Figura 7.9: Panel izquierdo: Región de minimización para el cálculo de la energía libre elástica de los estados de relleno simétricos. Panel derecho: Transformación de la región de minimización bajo la transformación de Schwarz-Christoffel.

el lado vertical derecho y en el horizontal inferior, $\theta = \pm \frac{\pi}{2}$. La transformación es

$$z = C \int \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + 1} \sqrt{\xi^2 - \frac{1}{k^2}}} + C' = CkF\left[\arcsen \xi \mid k^2\right] + C' \quad (7.15)$$

donde C y C' son constantes complejas, $0 < k < 1$ es un número real y $F[\arcsen \xi | k^2]$ es la integral elíptica incompleta de primera clase. Los vértices de la región rectangular en el plano z los identificamos con los puntos del eje real del plano ξ de la siguiente forma: $(-\frac{l_z}{2}, 0) \rightarrow (-1, 0)$, $(0, 0) \rightarrow (0, 0)$, $(0, h_{intf}) \rightarrow (\frac{1}{k}, 0)$ y $(-\frac{l_z}{2}, h_{intf}) \rightarrow (-\frac{1}{k}, 0)$. Con esto tenemos fijados los valores de C y C' . En particular, como $F[0 | k^2] = 0$ entonces $C' = 0$. En

cuanto a C viene dado por la condición

$$C = \frac{l_2}{4k \operatorname{Re} \left\{ F \left[-\frac{\pi}{2} \mid k^2 \right] \right\}} \quad (7.16)$$

con $\arcsen(-1) = -\frac{\pi}{2}$, y

$$\frac{h_{inf}}{l_2} = \frac{\operatorname{Im} \left\{ F \left[\arcsen \left(-\frac{1}{k} \right) \mid k^2 \right] \right\}}{4 \operatorname{Re} \left\{ F \left[-\frac{\pi}{2} \mid k^2 \right] \right\}} \quad (7.17)$$

con $h = Ck \operatorname{Im} \left\{ F \left[\arcsen \left(-\frac{1}{k} \right) \mid k^2 \right] \right\}$ y $l_2 = 4Ck \operatorname{Re} \left\{ F \left[-\frac{\pi}{2} \mid k^2 \right] \right\}$.

Como lo que queremos es calcular la energía y ésta es un funcional asociado al campo orientacional, podemos resolver la ecuación de Laplace en el semiplano superior de ξ y obtener $\tilde{\theta}$. No podemos obtener una expresión explícita de θ , pero como la energía es un escalar, ésta puede ser obtenida en el plano ξ , donde la expresión del campo orientacional es trivial y de la forma

$$\tilde{\theta} = \frac{1}{2} \left[\arctan \left(\frac{\tilde{y}}{\tilde{x} + 1} \right) - \arctan \left(\frac{\tilde{y}}{\tilde{x} - \frac{1}{k}} \right) \right] \quad (7.18)$$

La ventaja, además, es, como ya sabemos, que podemos calcular la energía restringiéndonos a los valores del campo orientacional en el contorno. Esto simplifica enormemente el cálculo. La expresión de la energía es, entonces:

$$\begin{aligned} \frac{K}{2} \int dx dy |\nabla \theta|^2 &= \frac{K}{2} \int d\tilde{x} d\tilde{y} |\nabla' \tilde{\theta}|^2 \\ &= \frac{K\pi}{4} \int_{-1+\epsilon_1}^{\frac{1}{k}-\epsilon_2} \frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial \tilde{y}} \bigg|_{\tilde{y}=0} \\ &= -\frac{K\pi}{4} \ln \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\left(1 + \frac{1}{k}\right)^2} \end{aligned} \quad (7.19)$$

donde hemos calculado la energía rodeando los puntos del eje real de ξ con sendos arcos de radios, para cuyos cálculos hemos usado (7.15),

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \left(\frac{R_c \sqrt{\frac{1}{k^2} - 1}}{\sqrt{2}|C|} \right)^2 \\ \epsilon_2 &= \left(\frac{R_c \sqrt{\frac{1}{k^2} - 1}}{\sqrt{2}|C|\sqrt{k}} \right)^2 \end{aligned} \quad (7.20)$$

siendo ϵ_1 el radio del arco centrado en $(-1, 0)$ y ϵ_2 el radio del arco centrado en $(\frac{1}{k}, 0)$. Las condiciones de contorno son las mismas, dado que la transformación de Schwartz-Christoffel es conforme, es decir, conserva los valores de los ángulos. La expresión final de la energía es entonces

$$-K\pi \ln \frac{R_c}{\lambda} - K\pi \left(\ln \frac{\lambda}{l_2} + \ln \frac{\sqrt{8}\sqrt{1-k^2}}{\sqrt{k}\sqrt{1+\frac{1}{k}}} \operatorname{Re}\left\{F\left[-\frac{\pi}{2} \mid k^2\right]\right\} \right) \quad (7.21)$$

donde podemos ver cómo la energía elástica tiene un sólo depende de razones entre longitudes del sustrato y otro que diverge de forma logarítmica con el periodo. Además, 7.21 no depende de la configuración de defectos del sistema, lo que nos indica que las energías elásticas para ambas texturas simétricas tienen que ser iguales. Ello se debe a que la energía libre es invariante bajo un cambio global de los signos de las cargas topológicas, es decir, bajo un cambio de configuración de defectos de las texturas simétricas, tal y como ocurría para el caso de las texturas nemáticas simétricas en el caso de un nemático en contacto con el sustrato.

Textura asimétrica

Lo que hemos dicho para el caso simétrico, lo podemos extender prácticamente al completo al caso asimétrico, teniendo en cuenta que aquí la simetría es algo menor, por lo que tenemos que usar el rectángulo completo, en vez de la mitad (ver Fig. 7.10). Las singularidades en este caso son: dos defectos de carga ± 1 y no hay defecto efectivo situado en la interfase isotropo-nemático. Tomamos, de nuevo, el origen en el centro de la base del sustrato, estando cada defecto en un vértice de la base, por lo que uno de los defectos nucleados en el sustrato estará situado en $(-\frac{l_2}{2}, 0)$ y el otro en $(0, \frac{l_2}{2})$. Los dos vértices superiores son $(-\frac{l_2}{2}, h_{intf})$ y $(h_{intf}, -\frac{l_2}{2})$. Las condiciones de contorno son: en ambos lados verticales y en el horizontal superior, $\theta = 0$ y en el lado en el horizontal inferior, $\theta = \pm \frac{\pi}{2}$. La transformación es

$$z = C \int \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + 1}\sqrt{\xi^2 - 1}} + C' = CkF\left[\arcsen \xi \mid k^2\right] + C' \quad (7.22)$$

donde, de nuevo, C y C' son constantes complejas, $0 < k < 1$ es un número real y $F[\arcsen \xi \mid k^2]$ es la integral elíptica incompleta de primera clase y los vértices del rectángulo los identificamos con los puntos del eje real del plano ξ de la forma: $(-\frac{l_2}{2}, 0) \rightarrow (-1, 0)$, $(\frac{l_2}{2}, 0) \rightarrow (1, 0)$, $(\frac{l_2}{2}, h_{intf}) \rightarrow (\frac{1}{k}, 0)$ y $(-\frac{l_2}{2}, h_{intf}) \rightarrow (-\frac{1}{k}, 0)$ y en cuanto al origen tenemos $(0, 0) \rightarrow (0, 0)$. Con

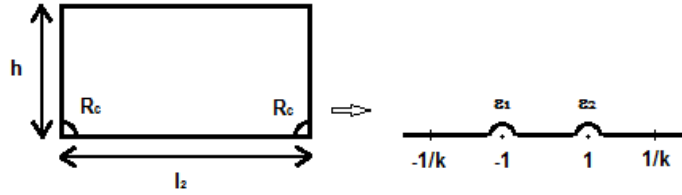


Figura 7.10: Panel izquierdo: Región de minimización para el cálculo de la energía libre elástica del estado de relleno asimétrico. Panel derecho: Transformación de la región de minimización bajo la transformación de Schwarz-Christoffel.

esto tenemos fijados los valores de C y C' . En particular, como $F[0|k^2] = 0$, entonces $C' = 0$. En cuanto a C viene dado por la condición

$$C = \frac{l_2}{2k \operatorname{Re} \left\{ F \left[-\frac{\pi}{2} \mid k^2 \right] \right\}} \quad (7.23)$$

con $\arcsen(-1) = -\frac{\pi}{2}$, y

$$\frac{h_{intf}}{l_2} = -\frac{\operatorname{Im} \left\{ F \left[\arcsen \left(-\frac{1}{k} \right) \mid k^2 \right] \right\}}{2 \operatorname{Re} \left\{ F \left[-\frac{\pi}{2} \mid k^2 \right] \right\}} \quad (7.24)$$

con $h = -Ck \operatorname{Im} \left\{ F \left[\arcsen \left(-\frac{1}{k} \right) \mid k^2 \right] \right\}$ y $l_2 = 2Ck \operatorname{Re} \left\{ F \left[-\frac{\pi}{2} \mid k^2 \right] \right\}$.

La expresión del campo orientacional en el plano ξ es

$$\tilde{\theta} = \frac{1}{2} \left[\arctan \left(\frac{\tilde{y}}{\tilde{x} + 1} \right) - \arctan \left(\frac{\tilde{y}}{\tilde{x} - 1} \right) \right] \quad (7.25)$$

Y la de la energía es

$$\begin{aligned} \frac{K}{2} \int dx dy |\nabla \theta|^2 &= \frac{K}{2} \int d\tilde{x} d\tilde{y} |\nabla' \tilde{\theta}|^2 \\ &= \frac{K\pi}{4} \int_{-1+\epsilon_1}^{1-\epsilon_2} \frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial \tilde{y}} \Big|_{\tilde{y}=0} \\ &= \frac{K\pi}{4} \ln \left(1 + \frac{2}{\epsilon_1} \right) \end{aligned} \quad (7.26)$$

En este caso, por simetría tenemos que $\epsilon_1 = \epsilon_2$ y para calcularlos usamos (7.22)

$$\epsilon_1 = \epsilon_2 = \left(\frac{R_c \sqrt{1 - k^2}}{\sqrt{2}|C|} \right)^2 \quad (7.27)$$

siendo ϵ_1 es el radio del arco centrado en $(-1, 0)$ y ϵ_2 el radio del arco centrado en $(1, 0)$. La expresión final de la energía es

$$-\frac{K\pi}{2} \ln \frac{R_c}{\lambda} - \frac{K\pi}{2} \left(\ln \frac{\lambda}{l_2} + \ln \sqrt{1 - k^2} \operatorname{Re} \left\{ F \left[-\frac{\pi}{2} \mid k^2 \right] \right\} \right) \quad (7.28)$$

sobre la que podemos hacer las mismas consideraciones que hicimos en el caso anterior, es decir, la energía elástica vuelve a tener un término que sólo depende de razones entre longitudes del sustrato y otro logarítmico que diverge con el periodo.

Como ejemplo, vamos a estudiar la contribución energía libre de un estado de rellenado asimétrico. Hemos fijado el valor de $h = 0.25\lambda$, y tomado los distintos casos de λ y l_1/l_2 . La figura 7.11 muestra los resultados. Para valores de $h_{intf} < h$, hemos comparado los resultados numéricos con los analíticos obtenidos de la Ec. (7.28). Se puede comprobar que el acuerdo es excelente en casi todo el rango de valores de h_{intf} , salvo los más pequeños. Para estos últimos, como podemos ver, el valor numérico siempre es menor que el analítico. Además, puede comprobarse que, al sustraer la contribución logarítmica, el remanente es igual para todos los estados con la misma relación de escalas espaciales (véase la figura inferior izquierda en la Fig. 7.11). Respecto a la dependencia con h_{intf} , la contribución elástica decrece con la posición de la interfase hasta alcanzar h_{intf} , donde sufre un salto y vuelve a decaer, tendiendo asintóticamente al valor de la energía libre del estado de

mojado asimétrico. Esto ocurre no sólo con la energía elástica en una situación de rellenado, sino también a la energía total, ya que $F_{n,z}$ depende sólo de si h_{intf} es mayor o menor que h , y no de su valor preciso. Tal y como ocurría en el sustrato sinusoidal, la existencia de esta discontinuidad en la energía libre al pasar de los estados de rellenado con h_{intf} menores que h y mayores que h está asociada al coste de la singularidad en el campo de orientaciones asociada a las aristas superiores del sustrato, que sólo aparece cuando $h_{intf} > h$.

A continuación pasamos a describir los resultados obtenidos para los distintos valores de λ y l_1/l_2 . Un resultado común que observamos es que la rama de estados secos es siempre metaestable en el rango de valores de w considerados, por lo que la comparación con los resultados obtenidos con el modelo de LdG [25] no es muy buena. Este hecho es sorprendente, y no tenemos una explicación, aunque no excluye la posibilidad de que sea el más estable para valores de w más bajos. Por tanto, nos centraremos en el análisis de la estabilidad relativa de los estados de rellenado y mojado. Tampoco consideraremos los estados de rellenado con una gota de nemático nucleada en las superficies planas superiores del sustrato, cuyo origen ya fue explicado en la Ref. [25].

Por simplicidad, denotaremos por R_1^s y R_2^s a los estados de rellenado simétricos con $I_1^b = I_2^b = +1$ e $I_1^b = I_2^b = -1$, respectivamente; R^a a los estados de rellenado asimétricos con $I_1^b = +1$ e $I_2^b = -1$ (o viceversa); M_1^s y M_2^s a los estados de mojado con una textura nemática cerca del sustrato dada por los estados de anclaje N_1^\perp y N_2^\perp , respectivamente; y finalmente M^a al estado de mojado asimétrico.

Consideremos en primer lugar la relación $l_2 = l_1$. Para $\lambda = 50$ (Fig. 7.12) y rugosidades bajas tenemos que, para valores pequeños de w , el estado de mojado M_1^s es el más estable. Al ir aumentando el valor del anclaje w , se observa una transición con el estado de mojado M^a , de manera análoga a como ocurría para las transiciones de anclaje. Finalmente, para w grandes el estado de equilibrio es el estado de rellenado R_2^s . Al ir aumentando la rugosidad sólo se observan estados de rellenado como estados estables: el estado de rellenado simétrico R_2^s para $h = 0.1\lambda$ y el asimétrico R^a para $h = 0.5\lambda$. Esta observación está de acuerdo con los resultados del modelo de LdG, donde se observaba una estabilización de los estados de rellenado al aumentar h [25]. Para $\lambda = 100$ (Fig. 7.13) se observa un comportamiento análogo, salvo que el estado de rellenado simétrico R_2^s permanece como el más estable para las rugosidades mayores. Finalmente, para $\lambda = 1000$ (Fig. 7.14) y bajas rugosidades se observa que los estados más estables son de mojado: M_1^s para valores pequeños de w , M^a para valores intermedios de w y M_2^s para valores grandes de w . Para valores de rugosidad intermedios

($h/\lambda = 0.10$) el estado más estable para todo w es el de mojado M^a . Esta secuencia es similar a la observada entre estados con distinto anclaje para el nemático en contacto con el sustrato. Finalmente, al aumentar la rugosidad a $h/\lambda = 0.15$, aparecen estados de rellenado R^a para valores de w pequeños y grandes, mientras que el estado de mojado M^a es el estable para valores de w intermedios. El rango de estabilidad del estado de rellenado R^a aumenta con la rugosidad, de manera que para $h/\lambda = 0.50$ es el estado más estable para todo w .

Consideraremos ahora la relación $l_1 = 2l_2$. Para $\lambda = 50$ (Fig. 7.15) y bajas rugosidades ($h/\lambda = 0.05$ y 0.075) tenemos que el estado de mojado M_1^s es el más estable para w pequeños, mientras que para valores mayores de w es el estado de rellenado R_2^s . Al aumentar h aumenta el rango de estabilidad del estado R_2^s , que aparece como el más estable para todo w para $h = 0.075\lambda$. Sin embargo, al seguir aumentando la rugosidad, el estado de rellenado R^a empieza a emerger, siendo el más estable para $h/\lambda = 0.675$ para valores de w grandes, y para $h/\lambda = 0.75$ ya es el más estable independientemente del valor de w . Para $\lambda = 100$ (Fig. 7.16) se observa un escenario similar, aunque ahora el rango de estabilidad del estado de rellenado R^a aumenta, apareciendo como estado más estable ya para $h/\lambda = 0.45$. Para $\lambda = 1000$ (Fig. 7.17) y rugosidades bajas los únicos estados de equilibrio son estados de mojado. Para $h = 0.05\lambda$ el estado de equilibrio es M_1^s para valores pequeños de w y M_2^s para valores mayores de w . Al aumentar a $h = 0.075\lambda$, sólo se observa el estado M^a como estable. Al seguir aumentando la rugosidad los estados de rellenado R^a aparecen para valores pequeños de w , mientras que para valores intermedios y grandes de w sigue siendo el estado M^a el más estable.

Finalmente consideramos el caso $l_2 = 2l_1$. Para $\lambda = 50$ (Fig. 7.18) y rugosidades bajas ($h/\lambda = 0.05$ y 0.075) los estados de equilibrio son de mojado. Para $h/\lambda = 0.05$ el estado M_1^s es el más estable para w pequeños, mientras que para w grandes lo es el M_2^s . Para $h/\lambda = 0.075$ el estado M^a aparece para valores de w intermedios, mientras que el estado de rellenado R_2^s es el más estable para w grandes. Al aumentar la rugosidad, el rango de estabilidad de la fase R_2^s aumenta, de manera que es el estado más estable para todo valor de w para $h = 0.15\lambda$. Para $\lambda = 100$ (Fig. 7.19) se observa un comportamiento similar para $h \leq 0.15\lambda$. Sin embargo, si se sigue aumentando la rugosidad, el estado de rellenado R^a reduce la diferencia en energía libre respecto a la de los estados R_2^s , de manera que para $h = 0.675\lambda$ es ya el más estable para todo valor de w . la rugosidad para los que el estado más estable es el de rellenado asimétrico. Finalmente, para $\lambda = 1000$ (Fig. 7.20) de nuevo tenemos estados de mojado para rugosidades bajas, apareciendo el estado R^a para rugosidades intermedias ($h/\lambda = 0.20$), que a partir de $h/\lambda = 0.30$ ya es

el más estable.

Como podemos ver, los estados de relleno en general son los más estables (en particular los asimétricos) a medida que crece la rugosidad y el anclaje. Los de mojado, sobre todo los simétricos, son los más estables para valores muy bajos de la rugosidad y esto además se acentúa cuando $l_2 \neq l_1$ y aumenta el periodo. Esto coincide cualitativamente con los resultados obtenidos con el modelo LdG en la literatura [25].

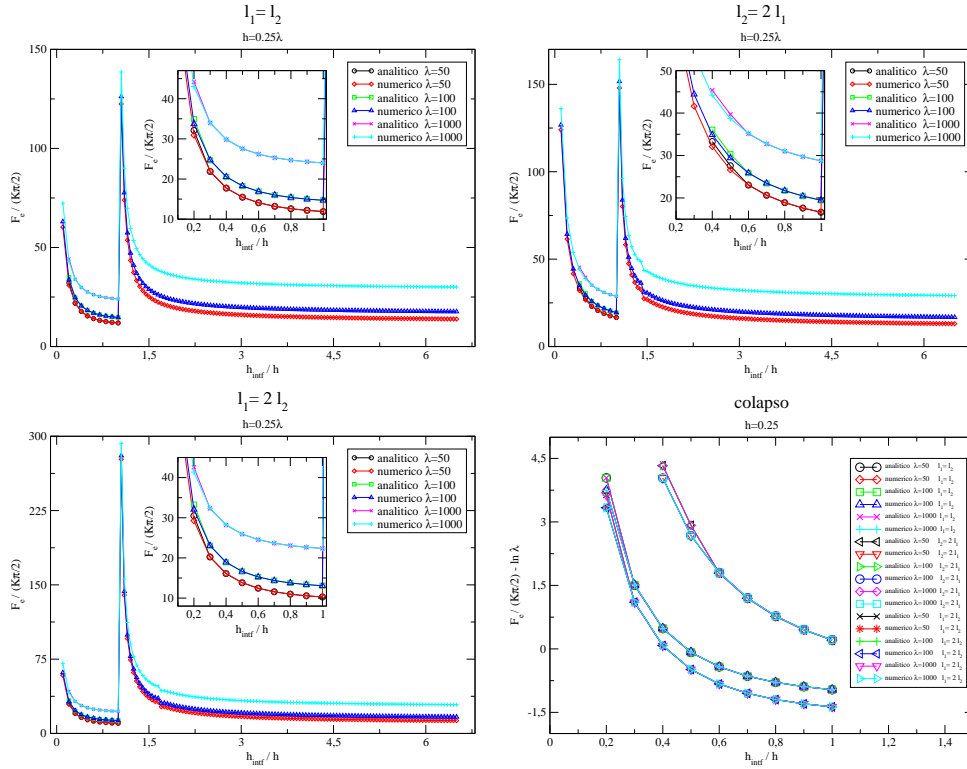


Figura 7.11: Representación de la contribución elástica a la energía libre como función de h_{intf} para $h = 0.25\lambda$ y $\lambda = 50$ (círculos), 100 (cuadrados) y 1000 (cruces) y: $l_1 = l_2$ (figura superior izquierda), $l_2 = 2l_1$ (figura superior derecha), $l_1 = 2l_2$ (figura inferior izquierda). En cada caso, se compara con las soluciones analíticas para $h_{intf} < h$, y se hace una ampliación de esa zona en cada figura. Figura inferior derecha: colapso de la energía libre elástica no singular para geometrías con las mismas relaciones entre longitudes.

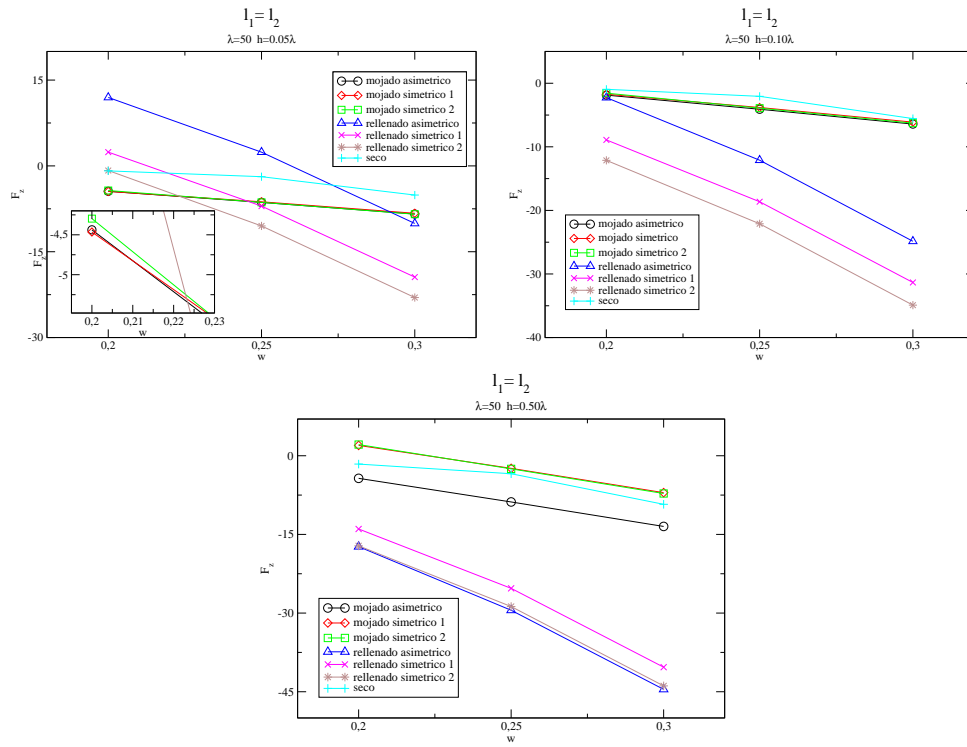
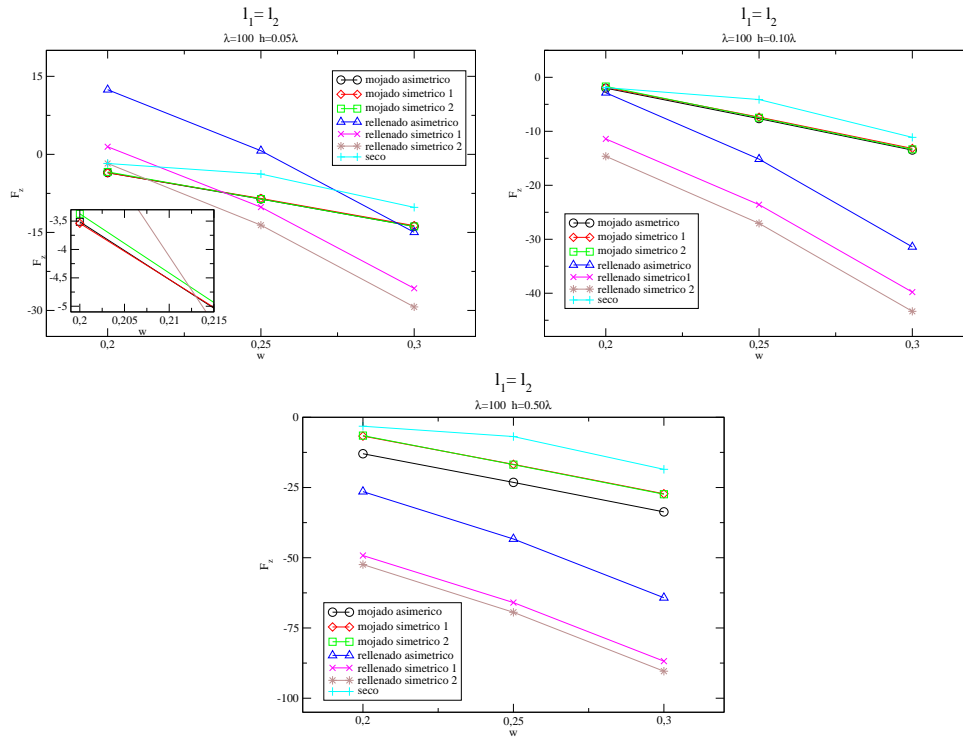


Figura 7.12: Representación de F_N frente a w para las distintas ramas de estados superficiales en un sustrato almenado con $l_1 = l_2$, $\lambda = 50$ y, ordenados de izquierda a derecha y de arriba a abajo, $h/\lambda = 0.05, 0.10$ y 0.50 .

Figura 7.13: Igual que la Fig. 7.12 pero con $\lambda = 100$.

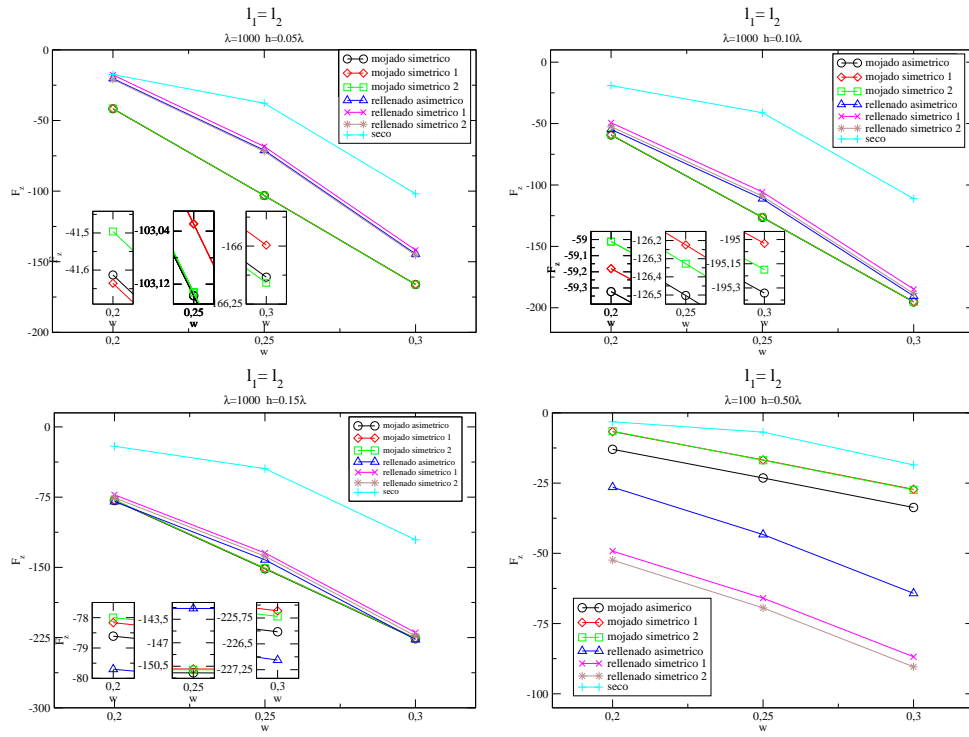


Figura 7.14: Igual que la Fig. 7.12 pero con $\lambda = 1000$ y, ordenados de izquierda a derecha y de abajo a arriba, $h/\lambda = 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.50 .

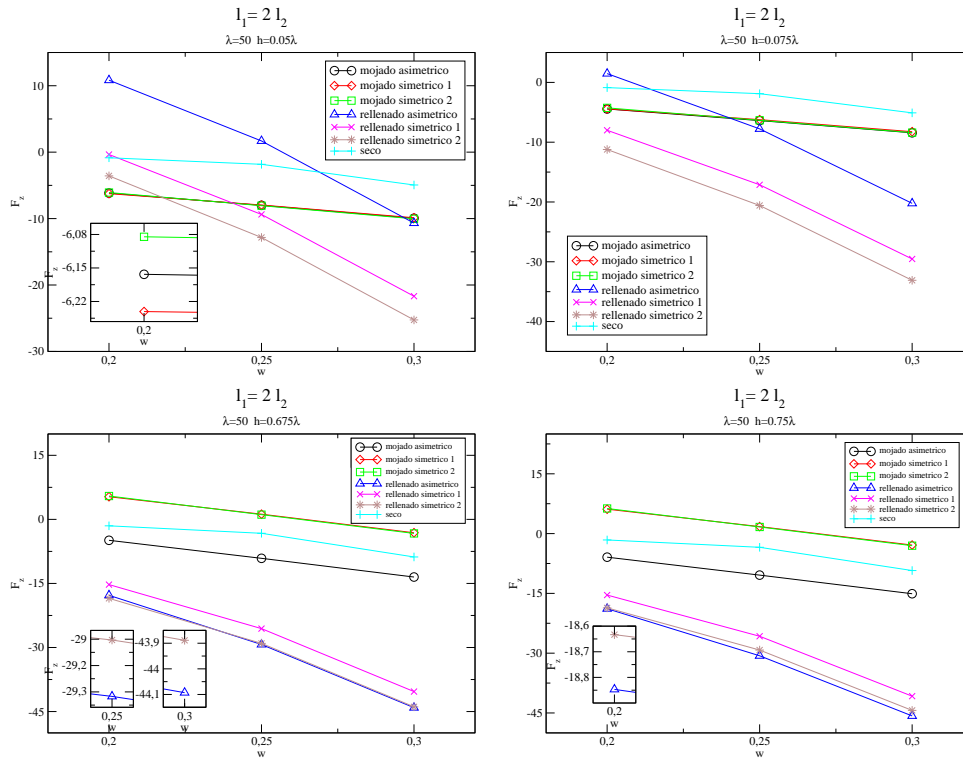


Figura 7.15: Representación de F_N frente a w para las distintas ramas de estados superficiales en un sustrato almenado con $l_1 = 2l_2$, $\lambda = 50$ y, ordenados de izquierda a derecha y de arriba a abajo, $h/\lambda = 0.05, 0.075, 0.675$ y 0.75 .

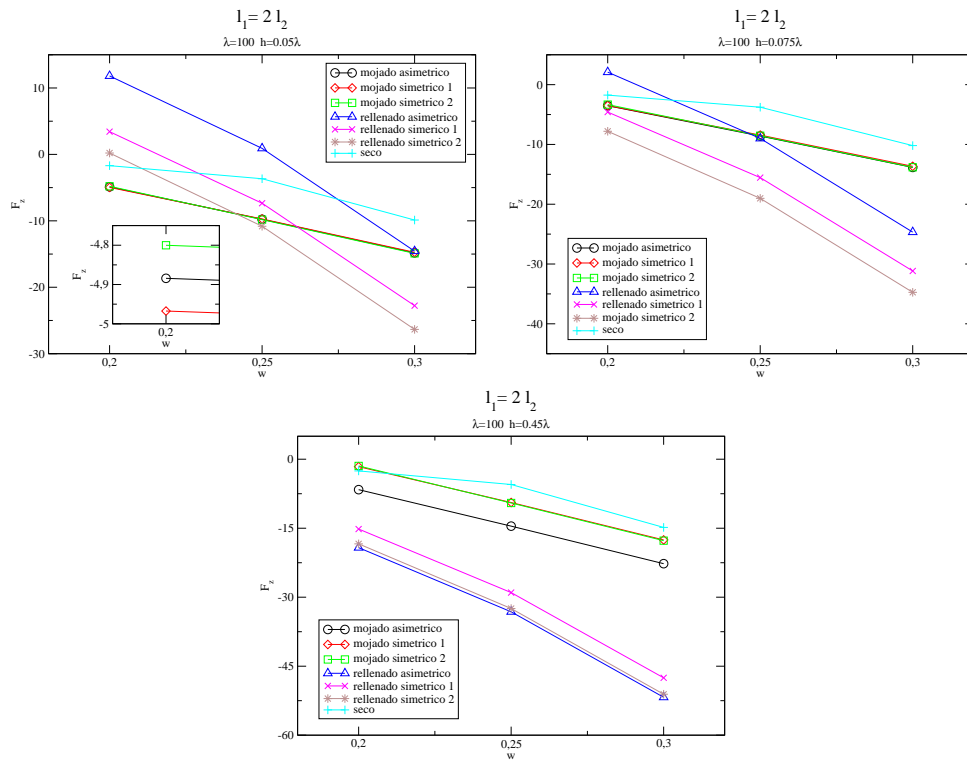


Figura 7.16: Igual que la Fig. 7.15 con $\lambda = 100$ y, ordenados de izquierda a derecha y de arriba a abajo, $h/\lambda = 0.05, 0.075$ y 0.45

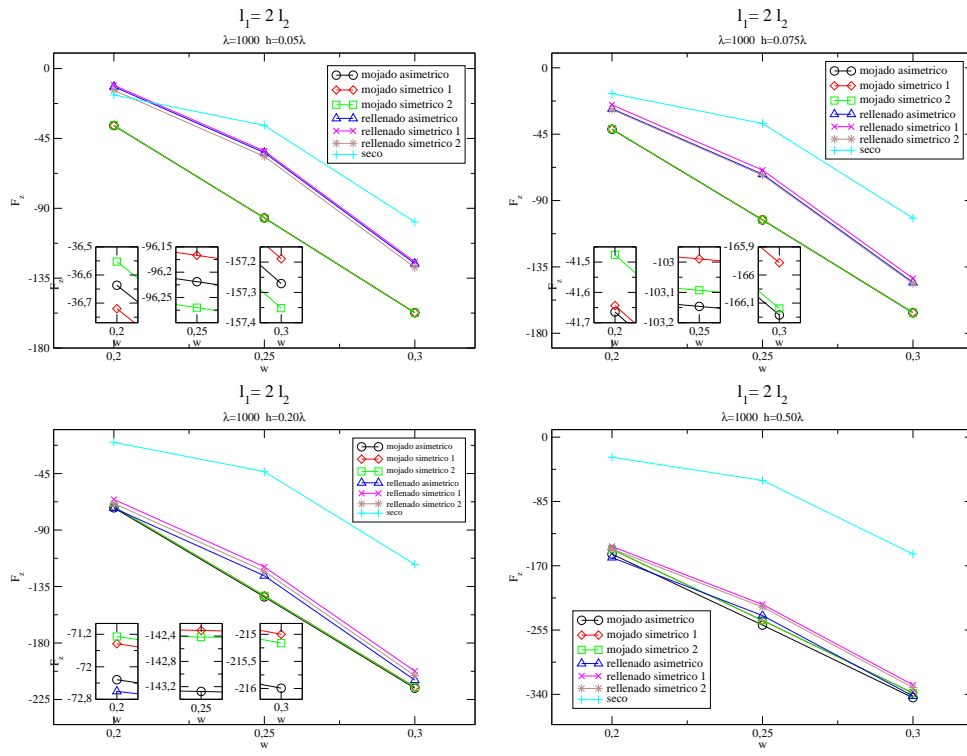


Figura 7.17: Igual que la Fig. 7.15 con $\lambda = 1000$ y, ordenados de izquierda a derecha y de arriba a abajo, $h/\lambda = 0.05, 0.075, 0.20$ y 0.50

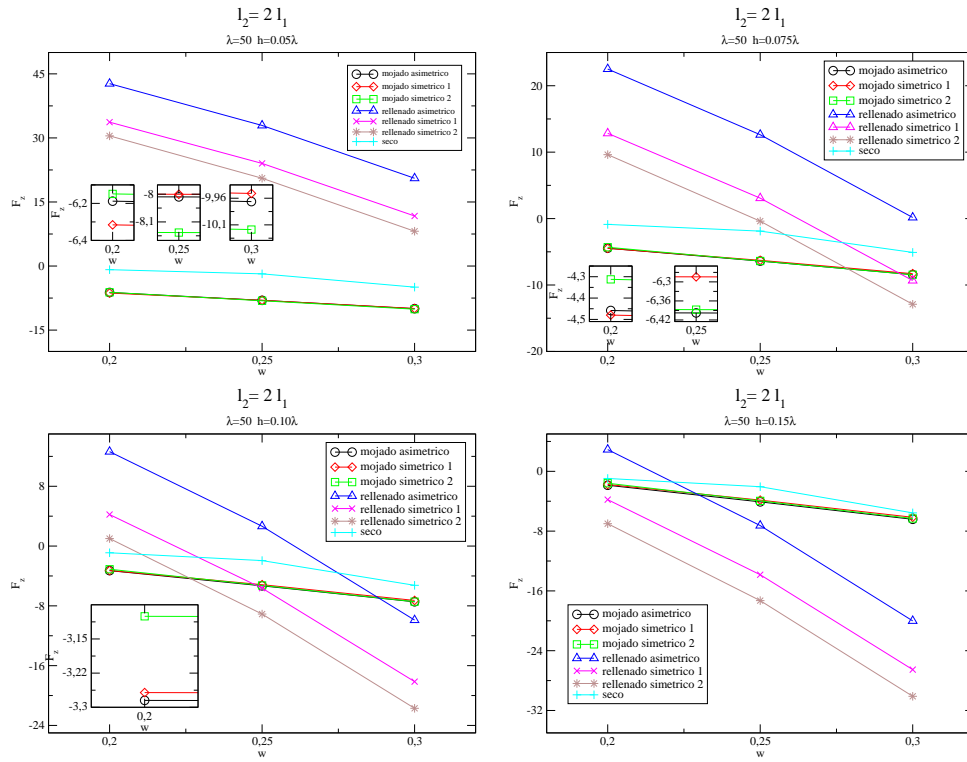


Figura 7.18: Representación de F_N frente a w para las distintas ramas de estados superficiales en un sustrato almenado con $l_2 = 2l_1$, $\lambda = 50$ y, ordenados de izquierda a derecha y de arriba a abajo, $h/\lambda = 0.05, 0.075, 0.10$ y 0.15 .

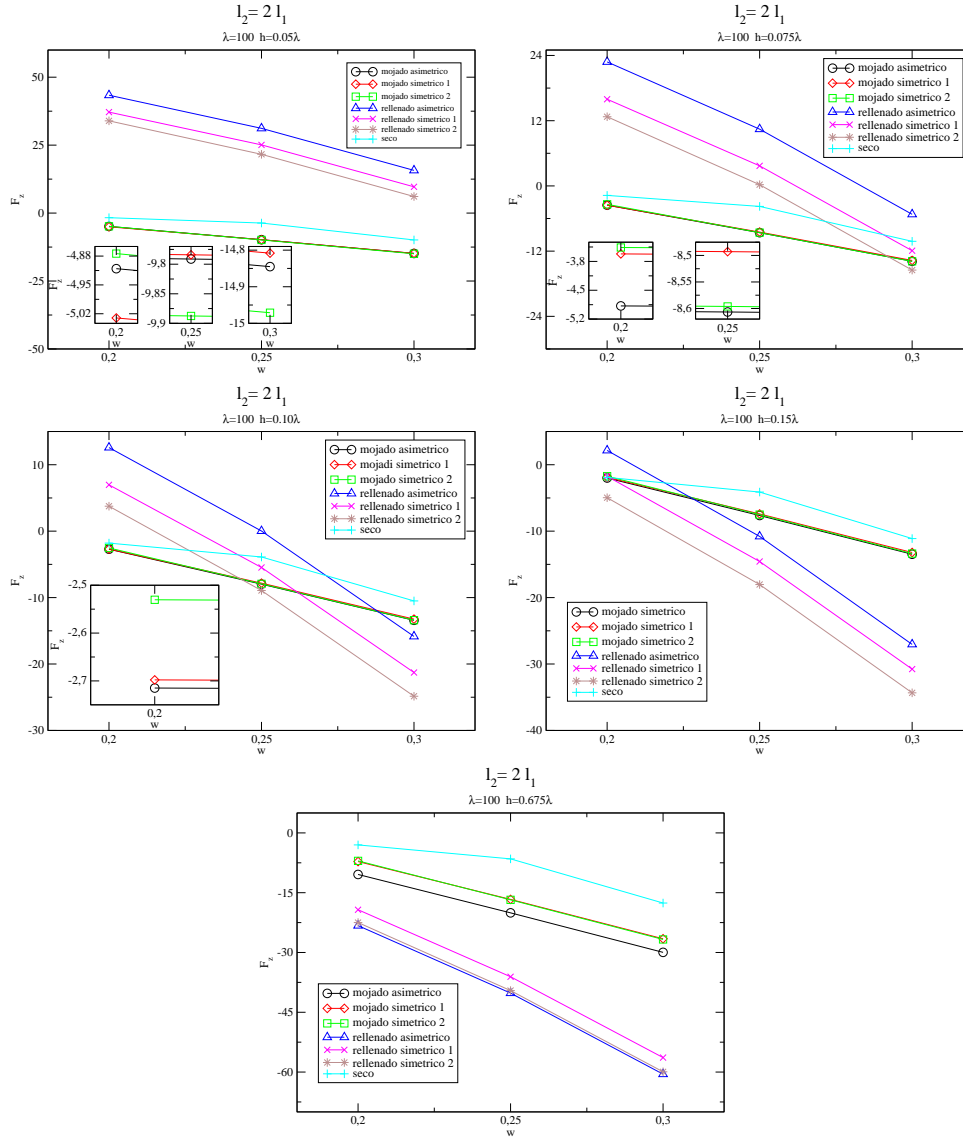


Figura 7.19: Igual que la Fig. 7.18 pero con $\lambda = 100$ y, ordenados de izquierda a derecha y de arriba a abajo, $h/\lambda = 0.05, 0.075, 0.10, 0.15$ y 0.675 .

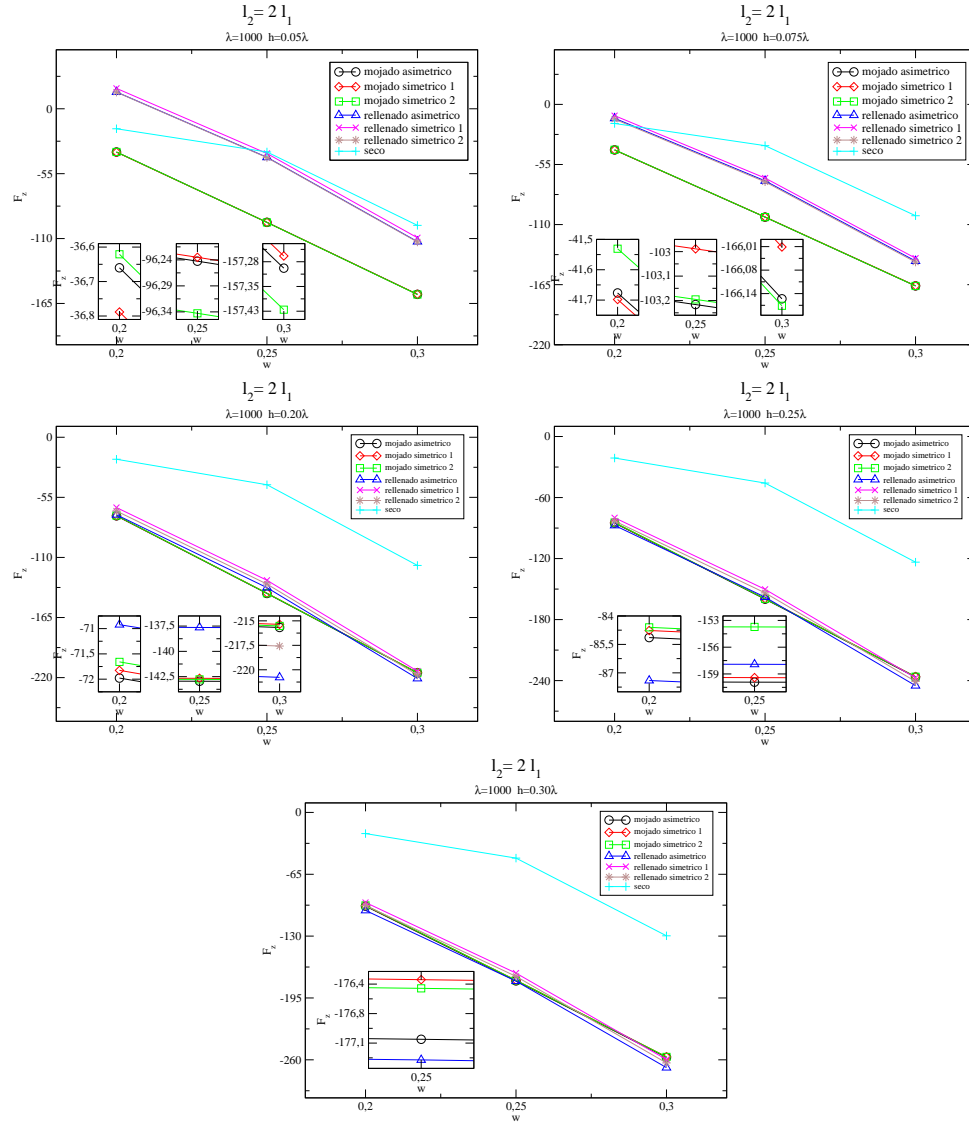


Figura 7.20: Igual que la Fig. 7.18 pero con $\lambda = 1000$ y, ordenados de izquierda a derecha y de arriba a abajo, $h/\lambda = 0.05, 0.075, 0.20, 0.25$ y 0.30 .

Capítulo 8

Conclusiones

En esta Tesis hemos realizado un estudio teórico de la fenomenología interfacial de un nemático en contacto con sustratos microestructurados. Dicho estudio se ha realizado en el marco de la Mecánica Estadística de Equilibrio, usando técnicas analíticas, numéricas y de simulación por ordenador. Las principales conclusiones de esta investigación son las siguientes:

1. Se ha propuesto una extensión del modelo de Frank-Oseen en presencia de sustratos que tiene en cuenta la aparición de singularidades del campo de orientaciones en aquél, así como la aparición de configuraciones interfaciales. Este modelo permite considerar sustratos con periodicidades mucho mayores que la longitud de correlación ξ_0 del nemático, y se ha validado comparando sus resultados con modelos más detallados, como puede ser el modelo de Landau-de Gennes.
2. Se han desarrollado técnicas numéricas eficientes para obtener la energía elástica de un cristal líquido nemático en contacto con sustratos cuando aparecen singularidades en el campo de orientaciones. El tratamiento adecuado de la presencia de disclinaciones y otras singularidades, así como de la evaluación de las contribuciones a la energía libre de los núcleos de las singularidades son esenciales para nuestro estudio.
3. En el marco del modelo de Landau-de Gennes, se ha obtenido la contribución a la energía libre de los núcleos de disclinaciones, así como de las singularidades del campo orientacional que se presentan en cúspides de sustratos, en interfases isotropo-nemático y líneas triples sustrato-isotropo-nemático. Estas últimas son especialmente relevantes para el estudio de sustratos estructurados y la fenomenología de mojado por nemático.

4. Se ha estudiado el comportamiento de cristales líquidos nemáticos en contacto con sustratos periódicos con secciones triangular, almenada y sinusoidal, usando la modificación del modelo de Frank-Oseen propuesto en este trabajo y simulaciones de Monte Carlo de un modelo sencillo de fluido nematógico. Se observan distintos estados superficiales caracterizados por diferentes anclajes del director lejos del sustrato, pudiéndose identificar distintas transiciones de anclaje.
5. Para el sustrato triangular y sinusoidal, se observa una transición de anclaje entre estados en el que el director lejos del sustrato es perpendicular a él para rugosidades pequeñas a un estado donde el director es paralelo al sustrato. La localización de dicha transición está determinada por las características geométricas del sustrato.
6. Para el sustrato almenado se observa un diagrama de fases de anclaje más complejo. Así, para rugosidades pequeñas, se observan dos estados distintos en los que el director lejos de la pared es perpendicular a él, mientras que para rugosidades mayores se observa un estado caracterizado por un anclaje oblicuo respecto al sustrato. La localización de la transición de anclaje entre los distintos estados depende de manera no trivial de las características geométricas del sustrato, así como detalles de la interacción sustrato-fluido.
7. Los resultados obtenidos mediante las simulaciones de Monte Carlo son cualitativamente similares a las obtenidas con el modelo de Frank-Oseen, por lo que se concluye que en el fenómeno de transición de anclaje no es relevante el efecto de las fluctuaciones.
8. Se ha obtenido en el marco de la modificación propuesta del modelo de Frank-Oseen la fenomenología de mojado por nemático del fluido nematógico en fase isotrópica en contacto con sustratos sinusoidales y almenados. Para cada uno de ellos, se han obtenido distintos estados interfaciales (seco, varios estados de rellenado y de mojado), así como sus energías libres.
9. Para el sustrato sinusoidal se ha determinado el diagrama de fases, que está parcialmente de acuerdo con el obtenido en la literatura en el marco del modelo de Landau-de Gennes. Para periodicidades del sustrato moderadamente pequeñas se observa una estabilización del estado de rellenado respecto a los dos estados de mojado que se observan (reminiscentes de los dos estados de anclaje mencionados anteriormente). Este hecho se explica por la presencia de una barrera de energía libre

entre las configuraciones interfaciales de relleno y de mojado asociada a la nucleación de defectos sobre los máximos del sustrato.

10. Para el sustrato almenado hay discrepancias importantes con los resultados presentados en la literatura en el marco del modelo de Landau-de Gennes, para las que no tenemos explicación. Sin embargo, en relación a la estabilidad relativa entre los estados de relleno y de mojado, observamos que para rugosidades pequeñas el estado de mojado simétrico es el más estable, mientras que para rugosidades intermedias lo es el estado de mojado asimétrico. Ambos estados son reminiscentes de los estados de anclaje perpendicular y oblicuo, respectivamente. Finalmente, para rugosidades grandes se observa como estado más estable a un estado de relleno. Su estabilidad respecto a los estados de mojado también se explica por la existencia de una barrera de energía libre entre las configuraciones interfaciales de relleno y de mojado, en este caso asociada a las singularidades asociadas a las aristas superiores del sustrato.

Apéndice A

Evaluación de las tensiones superficiales en el modelo de Landau-de Gennes

En este Apéndice evaluaremos las tensiones superficiales de las interfases sustrato-isótropo, sustrato-vapor e isotropo-vapor en el modelo de Landau-de Gennes [23]. Para ello, supondremos que las interfases son planas, y que podemos despreciar la biaxialidad (para el caso de la interfase isotropo-nemático). El campo director será uniforme en cada caso, por lo que la contribución interfacial a la energía libre proviene de las inhomogeneidades de la parte escalar S del tensor parámetro de orden [26, 27].

La energía libre por unidad de superficie, que por definición es la tensión superficial, en las cercanías de un sustrato plano en el modelo de Landau-de Gennes, cuando sólo cambia la parte escalar del tensor parámetro de orden, viene dada en unidades reducidas por el funcional

$$\frac{F}{A} = \int_0^\infty \left(\tau S^2(z) - 2S^3(z) + S^4(z) + \frac{1}{2}S'(z) \right) dz - \omega S(0) \quad (\text{A.1})$$

en la que dentro de la integral aparecen las contribuciones volumétrica y elástica y fuera la superficial en el sustrato que se supone situada en $z = 0$. Por simplicidad, nos centraremos en condiciones de coexistencia isotropo-nemático, para las que $\tau = 1$. En $z \rightarrow \infty$ suponemos que S ha decaído a un valor constante que corresponde al valor de la fase en volumen S_b , con $S_b = 0$ en el caso de una fase isotrópica y $S_b = 1$ en el caso de una fase nemática [65], en unidades reducidas. La parte elástica es específica para un anclaje homeotrópico en el sustrato y usamos la densidad de energía elástica en la aproximación de dos constantes elásticas. Dicho resultado es independiente del valor de la razón entre constantes $\kappa = \frac{L_2}{L_1}$. Si las condiciones sobre el

sustrato fueran planares no degeneradas [31], entonces la parte elástica estaría multiplicada por un término de la forma $\frac{6+\kappa}{6+4\kappa}$ ($\frac{4}{7}$ para $\kappa = 2$). Recordemos que $z \rightarrow \infty$ significa que $z/\xi_0 \gg 1$, donde la longitud de coherencia es del orden de la unidad si usamos unidades reducidas. La ecuación de Euler-Lagrange asociada es:

$$-S''(z) + 2S(z) - 6S^2(z) + 4S^3(z) = 0 \quad (\text{A.2})$$

con las condiciones de contorno

$$S'(0) = -\omega \quad (\text{A.3})$$

$$S(z \rightarrow \infty) = S_b \quad (\text{A.4})$$

la última se debe al hecho de que $S \rightarrow S_b$ cuando $z/\xi_0 \gg 1$. Esta ecuación no es lineal, pero se puede resolver analíticamente. Multiplicando por $S'(z)$, e integrando una vez respecto de z , se obtiene:

$$\frac{(S'(z))^2}{2} = S^2(z)(S(z) - 1)^2 - S_b^2(S_b - 1)^2 \quad (\text{A.5})$$

donde $S_b^2(S_b - 1)^2 = 0$ para ambas fases de volumen. Como vemos ya cumple la segunda condición de contorno. Luego queda la ecuación

$$\frac{(S'(z))^2}{2} = S^2(z)(S(z) - 1)^2 \quad (\text{A.6})$$

que reordenada y tomando la raíz queda:

$$\frac{S'_\pm(z)}{S_\pm(z)(S_\pm(z) - 1)} = \pm\sqrt{2} \quad (\text{A.7})$$

con la condición

$$S'_\pm(0) = -\omega \quad (\text{A.8})$$

donde el el doble signo de la Ec. (A.7) se debe al comportamiento de S . Dado que para ambas fases hay un decaimiento en S , entonces $S'(z) < 0$. En la fase isótropa, cuya solución es $S_-(z)$, tenemos que $0 < S(z) < 1$, es decir, orden muy cerca del sustrato y completo desorden en volumen, lo que implica que $S(z) - 1 < 0$ y el denominador de la Ec. (A.7) es negativo, por lo que el signo del cociente es positivo. En la fase nemática, cuya solución es $S_+(z)$, tenemos que $S(z) > 1$, es decir, formalmente un orden grande muy cerca del sustrato y orden grande, aunque menor, en volumen, luego $S(z) - 1 > 0$ y el denominador de la Ec. (A.7) es positivo, por lo que el signo del cociente es negativo. De manera que la solución de la Ec. (A.7) usando la Ec. (A.8) es:

$$S_\pm(z) = \frac{S_\pm(0)}{S_\pm(0) + (1 - S_\pm(0))e^{\mp\sqrt{2}z}} \quad (\text{A.9})$$

con

$$S_{\pm}(0) = \frac{1}{1 \mp \left(\frac{1}{\sqrt{2}\omega} \pm 1\right) + \sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{2}\omega} \pm 1\right)^2 - 1}} \quad (\text{A.10})$$

Las tensiones superficiales isotropo-sustrato y nemático-sustrato, respectivamente, son:

$$\sigma_{is} = \frac{\sqrt{2}}{6}(1 + 2S_+(0))(1 - S_+(0))^2 - \omega S_+(0) \quad (\text{A.11})$$

$$\sigma_{ns} = \frac{\sqrt{2}}{6}(3 - 2S_-(0))S_-^2(0) - \omega S_-(0) \quad (\text{A.12})$$

donde hemos usado la notacion de [23]. Estas expresiones pueden extenderse fuera de coexistencia (en la que la fase en volumen es la nemática o la isotrópica). Por ejemplo, si $\tau < 1$ hay una fase nemática en volumen. En este caso, la tensión superficial nemático-sustrato tiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \sigma_{ns} = & \frac{\sqrt{2}\sqrt{(\tau-1)(S(0)+1)^2 + S(0)^2}}{6\tau^2\sqrt{4\tau-3}} \\ & \times (2\tau^2 S(0)^2 - \tau(2\tau+1)S(0) - 4\tau^2 + 7\tau - 3) \\ & - \frac{\sqrt{2}\sqrt{4\tau-3}(-4\tau^2 + 6\tau - 3)}{6\tau^2\sqrt{4\tau-3}} \\ & - \sqrt{2} \frac{1 - 3\tau + 2\tau^2}{2\tau^{5/2}\sqrt{4\tau-3}} \\ & \times \ln \left(\frac{\tau S(0) + \tau - 1 + \sqrt{\tau}\sqrt{(\tau-1)(S(0)+1)^2 + S(0)^2}}{2\tau - 1 + \sqrt{\tau}\sqrt{4\tau-3}} \right) \\ & - wS(0) \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

donde $S(0)$ es el parámetro de orden en el sustrato en la fase nemática, que se obtiene como la solución de mayor valor de la ecuación:

$$(3 - 2\tau)S^2(0) - 2S^3(0) + \tau S^4(0) = 1 - \tau + \frac{4\tau - 3}{2}w^2 \quad (\text{A.14})$$

Aún queda la interfase isotropo-nemático. Dado que no se trata de un sustrato, pero sí podemos considerarla localmente plana podemos usar el mismo procedimiento, pero teniendo en cuenta que $-\infty < z < \infty$, de manera que $S(z \rightarrow -\infty) = 1$ y $S(z \rightarrow \infty) = 1$. Por convenio, situaremos el origen en el punto donde $S = 1/2$. El anclaje en la interfase isotropo-nemático en el modelo de Landau-de Gennes viene controlado por la relación entre las constantes elásticas (en este caso L_1 y L_2), es decir, por κ . En el caso que

consideramos en esta Tesis, $\kappa = 2$, da lugar a un anclaje planar, que en general conlleva cierta biaxialidad. De todas maneras, en general esa contribución es pequeña y se puede despreciar. Siguiendo un razonamiento análogo al que expusimos arriba se obtiene el perfil de parámetro de orden como:

$$S^\perp(z) = \frac{1}{2} \left(1 - \tanh \frac{z}{\sqrt{2}} \right) \quad (\text{A.15})$$

$$S^\parallel(z) = \frac{1}{2} \left(1 - \tanh \frac{z}{2\sqrt{\frac{2}{7}}} \right) \quad (\text{A.16})$$

donde en el último caso se toma $\kappa = 2$. La tensión superficial isotropo-nemático es [23, 25]

$$\sigma_{in}^\perp = \frac{\sqrt{2}}{6} \approx 0.236 \quad (\text{A.17})$$

$$\sigma_{in}^\parallel = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2}{7}} \approx 0.178 \quad (\text{A.18})$$

Para el caso perpendicular el anclaje en la interfase isotropo-nemático es homeotrópico, mientras que en el caso paralelo es planar no degenerado [31].

Apéndice B

El método de los gradientes conjugados

El método de los gradientes conjugados es un método numérico que se usa tanto para la resolución de sistemas de ecuaciones, como para la búsqueda de extremos de una función. Esto es posible dado que ambas cosas están íntimamente relacionadas. En nuestro caso nos interesa la descripción del método desde el punto de vista de la obtención de extremos, en concreto, el mínimo de una función. La idea general de una minimización (en más de una dimensión) es, que dada una función, normalmente multidimensional de N variables y dados un punto \mathbf{P} y un vector \mathbf{r} , encontrar un escalar λ , tal que minimice a $f(\mathbf{P} + \lambda\mathbf{r})$. Una vez obtenido dicho escalar, se reemplaza \mathbf{P} por $\mathbf{P} + \lambda\mathbf{r}$ y \mathbf{r} por $\lambda\mathbf{r}$. Es evidente que para un vector \mathbf{r} escogido en un paso, se realiza una minimización unidimensional en la dirección del vector y de ir de minimización en minimización, terminaremos en algún momento en el verdadero mínimo para toda dirección, es decir, aquél punto en el que el gradiente se anula.

La idea de los gradientes conjugados es elegir las direcciones de tal forma que la minimización que se haga en una dirección no malogre las realizadas anteriormente en otras direcciones [12]. Para conseguir esto se introduce el concepto de direcciones conjugadas.

Este concepto es la clave del método. Tomemos un sistema de referencia de ejes ortogonales entre sí, cualquiera, del espacio en el que actúa la función $f(\mathbf{r})$. Sin pérdida de generalidad, tomamos la dirección de uno de los ejes y llamamos al vector que la representa \mathbf{u}_1 . Tomemos el gradiente de $f(\mathbf{r})$, que en el sistema de referencia elegido será $\nabla f(\mathbf{r}) = \frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial r_1}\mathbf{u}_1 + \dots + \frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial r_N}\mathbf{u}_N = (\frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial r_1}, \dots, \frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial r_N})$. Si minimizamos en la dirección de \mathbf{u}_1 , en particular tendremos que $\frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial r_1} = 0$ en el mínimo. Como el mínimo no tiene que serlo,

necesariamente, fuera de la dirección escogida, en general tendremos que en aquél $\nabla f(\mathbf{r}) \neq 0$, pero como por definición $\frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial r_1} = \mathbf{u}_1 \cdot \nabla f(\mathbf{r})$, en particular en el mínimo hayado tendremos que $\mathbf{u}_1 \cdot \nabla f(\mathbf{r}) = 0$ (la derivada direccional en la dirección \mathbf{u}_1 es nula), luego $\mathbf{u}_1 \perp \nabla f(\mathbf{r})$.

Teniendo en cuenta lo que acabamos de decir, consideremos una función $f(\mathbf{r})$ que haya sido minimizada en la dirección de un vector \mathbf{u} cualquiera; entonces en el mínimo encontrado en la dirección del vector \mathbf{u} se cumplirá que $\mathbf{u} \cdot \nabla f(\mathbf{r}) = 0$, es decir, $\nabla f(\mathbf{r})$ será perpendicular a \mathbf{u} .

Desarrollemos en serie de Taylor la función alrededor del punto \mathbf{P} y para simplificar la notación consideremos dicho punto el origen de coordenadas.

$$f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{P}) + \sum_{i=1}^N \frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial r_i} r_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial^2 f(\mathbf{r})}{\partial r_i \partial r_j} r_i r_j + \dots \approx c - \mathbf{b} \cdot \mathbf{r} + \frac{1}{2} \mathbf{r} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{r} \quad (\text{B.1})$$

siendo $c = f(\mathbf{P})$, $\mathbf{b} = -\nabla f(\mathbf{r})|_{\mathbf{P}}$ y $\mathbf{A}_{ij} = \frac{\partial^2 f(\mathbf{r})}{\partial r_i \partial r_j}|_{\mathbf{P}}$, llamándose ésta última, la matriz hessiana en \mathbf{P} . Si la función es un polinomio de grado dos, entonces el desarrollo es exacto. Supongamos que es así. Elegimos precisamente un polinomio de grado dos porque sabemos que toda función lo suficientemente cerca de un mínimo (de un extremo, en general) es aproximadamente un polinomio de grado dos. El gradiente de la función será:

$$\nabla f(\mathbf{r}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{r} - \mathbf{b} \quad (\text{B.2})$$

Si el mínimo lo fuera para todo \mathbf{u} tendríamos $\mathbf{u} \cdot \nabla f(\mathbf{r}) = 0$, $\forall \mathbf{u}$, luego $\nabla f(\mathbf{r}) = 0$. En ese caso obtendríamos el sistema de ecuaciones $\mathbf{A} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{b}$, cuya solución sería el mínimo de la función. De ahí que la minimización de una función y la resolución de un sistema de ecuaciones estén estrechamente relacionadas y que el método pueda usarse en ambos casos. En este caso el mínimo es para un vector en concreto, luego el gradiente no es nulo. ¿En qué dirección debemos movernos de forma que mantengamos que el mínimo en la dirección \mathbf{u} sea \mathbf{P} , es decir, sin deshacer lo ya conseguido?. Pues si la condición $\mathbf{u} \cdot \nabla f(\mathbf{r}) = 0$ nos daba el mínimo en \mathbf{P} , lo podremos mantener imponiendo que el siguiente gradiente también cumpla dicha condición. Para ello hagamos un movimiento que por definición no pueda afectar al anterior mínimo, por lo que no afectará ni a \mathbf{b} , ni a \mathbf{A} , ambos calculados en \mathbf{P} . Luego si $\delta(\nabla f(\mathbf{r}))$ es el siguiente gradiente, tenemos por (B.2) que:

$$\delta(\nabla f(\mathbf{r})) = \mathbf{A} \cdot \delta(\mathbf{r}) \quad (\text{B.3})$$

con $\delta(\mathbf{b}) = 0$. Y para que el movimiento en la dirección $\delta(\mathbf{r})$ no malogre el hecho de haber alcanzado un mínimo en la dirección \mathbf{u} , en el punto \mathbf{P} , imponemos la condición ya comentada:

$$\mathbf{u} \cdot \delta(\nabla f(\mathbf{r})) = 0 \quad (\text{B.4})$$

Es decir, imponemos que el nuevo gradiente sea perpendicular a la antigua dirección. O, teniendo en cuenta la Ec. (B.3):

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{A} \cdot \delta(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{B.5})$$

En aras de una mayor sencillez en la notación, renombremos de la forma $\mathbf{v} = \delta(\mathbf{r})$. Diremos, entonces, que los vectores \mathbf{u} y \mathbf{v} son conjugados. Si la relación

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (\text{B.6})$$

es cierta para todo par de vectores \mathbf{u} y \mathbf{v} , entonces se dice que hay un conjunto de vectores conjugados dos a dos. Este conjunto existe por construcción y se va calculando mediante relaciones de recurrencia.

Dos puntualizaciones son pertinentes en este punto. Si la función se trata de un polinomio de grado dos, todo lo dicho es exacto y si el polinomio es de dimensión N , tendremos N direcciones conjugadas independientes, entonces en N minimizaciones el método convergerá al mínimo de forma exacta [12]. Pero lo normal es tener funciones genéricas, en particular no cuadráticas, a las que la aproximación armónica en las cercanías de cada punto de mínimo en una dirección (cada \mathbf{P} para cada \mathbf{u}) puede ser aplicada y, de hecho, se aplica implícitamente. Luego la convergencia será al mínimo de forma sólo aproximada, de la misma forma que la solución de un sistema de ecuaciones sólo será una aproximación, pero la convergencia en ambos casos será cuadrática. En la práctica, durante cada minimización en una dimensión, se van calculando por recurrencia las derivadas direccionales en la dirección dada y en el momento en que se cumpla $\mathbf{u} \cdot \nabla f(\mathbf{r}) \ll \epsilon$, siendo $\epsilon \ll 1$ se considera bien aproximado el mínimo en dicha dirección. Para una descripción más profunda del método consultar [12].

Apéndice C

Métodos de integración numérica

C.1. El método de integración de Gauss

Hacemos aquí una breve introducción a la llamada integración o cuadratura gaussiana. Cualquier método de integración numérica, como el método del trapecio, el método de Simpson o el método de Newton, toma el intervalo de integración (el dominio) y escoge varios puntos, en general equidistantes, sobre los que evalúa la función a integrar y multiplica los valores que resultan por unos coeficientes llamados pesos, suma los productos, y toma este resultado como la aproximación numérica al valor de la integral. El método de Gauss hace esencialmente lo mismo, pero primero aproxima la función por un polinomio cuyos ceros serán las abscisas en las que se evaluará la función y ello conlleva dos claras ventajas. La primera es que no tiene que tomar los valores del intervalo de integración equidistantes, sino aquellos que resultan más convenientes para evaluar la función a integrar si se ha elegido bien el polinomio. Luego, frente a otros métodos, tiene el doble de grados de libertad [12], pues puede, en cierto sentido, elegir a conveniencia el doble de parámetros: pesos y, además, abscisas. La segunda ventaja es consecuencia de la primera; y es que al poder elegir los parámetros a usar, en particular, las abscisas, puede tomar un número significativamente menor de las mismas en los que evaluar la función [20], frente al elevadísimo número (a veces prohibitivo) que tienen que tomar los otros métodos, sin perder precisión en el resultado. Esto es así, porque toma los valores más representativos de la función. Presenta, sin embargo, la desventaja de que las funciones que puede tratar tienen que ser especialmente suaves, de manera que puedan ser bien aproximadas por polinomios en el intervalo de integración. Existen multitud

de polinomios que pueden usarse. En general, los más usados son los de Legendre, los de Chebyshev, los de Laguerre, los de Hermite y los de Jacobi, y todos ellos son conjuntos ortogonales de polinomios.

La integración gaussiana se define de la siguiente manera. Sea $f(u)$ una función que queremos integrar, $W(u)$ la función peso que dependerá del conjunto de polinomios a usar, n un entero positivo y v_k y u_k con $k = 1, \dots, n$ un conjunto de pesos y puntos de Gauss (no equidistantes), respectivamente; entonces la aproximación

$$\int_a^b W(u)f(u)du \approx \sum_{k=1}^n v_k f(u_k) \quad (\text{C.1})$$

es exacta si $f(u)$ es un polinomio [12].

En esta tesis hemos usado los de Legendre y por ello $W(u) = 1$ con $-1 < u < 1$, por lo que nos centraremos en estos en nuestra pequeña descripción del método, que en este caso se suele llamar de Gauss-Legendre. Pero si se desea consultar un tratamiento más extenso sobre cualquiera de los anteriores y su relación con la integración de Gauss, puede consultarse [12].

Teniendo en cuenta lo anteriormente dicho, consideremos la siguiente integral definida en el intervalo $[-1, 1]$:

$$S = \int_{-1}^1 f(u)du \quad (\text{C.2})$$

y aproximémosla por la suma finita:

$$S \approx S_n = \sum_{k=1}^n v_k f(u_k) \quad (\text{C.3})$$

Tanto los puntos, como los pesos se eligen imponiendo la condición de que la diferencia entre (C.2) y (C.3) $S - S_n$ sea mínima. Hay que tener en cuenta, además, que el intervalo de integración no se ha tomado al azar. Es el intervalo en el que $W(u)$ está definida y, en la práctica, cuando la integral a aproximar tiene un intervalo distinto, se usa una transformación lineal que lo lleve a $[-1, 1]$. Es evidente que no conoceremos, en general, la expresión analítica S . No obstante, supongamos que sí sabemos calcularla de forma analítica, por lo que tendremos que tomar una f lo suficientemente sencilla. Para ello tenemos en cuenta que, por la definición dada, esperamos un resultado exacto en el caso de que f sea un polinomio en u . Tomémoslo, por sencillez, de grado uno:

$$f(u) = a_0 + a_1 u \quad (\text{C.4})$$

Entonces el valor exacto de la integral (C.2) será:

$$S = 2a_0 \quad (\text{C.5})$$

Y el aproximado dado por (C.3) para $n = 1$ será:

$$S_1 = (a_0 + a_1 u_1) v_1 \quad (\text{C.6})$$

Por lo que la diferencia $S - S_n$ será:

$$S - S_1 = (2 - v_1)a_0 - v_1 u_1 a_1 \quad (\text{C.7})$$

Derivando $S - S_1$ respecto de a_0 y de a_1 e imponiendo la condición de extremo se obtiene un sistema de ecuaciones cuyas incógnitas serán u_1 y v_1 . Los valores, solución del sistema, que minimizan a $S - S_1$, son: $u_1 = 0$ y $v_1 = 2$. Estos valores, de hecho, hacen $S - S_1 = 0$ y usando Ec. (C.3) se obtiene $S_1 = 2a_0$, es decir, un resultado exacto, como ya se señaló que sucedería. Tener en cuenta que el valor $u_1 = 0$ no es un cero del polinomio y que el sistema de ecuaciones es independiente de sus coeficientes. Puede argumentarse que el extremo podría no corresponder a un mínimo. Pero antes es mejor tener en cuenta lo siguiente. La diferencia definida, $S - S_n$, representa cuánto se aleja un valor del otro y no tiene importancia, por lo tanto, si es positiva o negativa, lo que tiene importancia es hasta qué punto se acerca al cero. Si definiéramos el valor absoluto de la diferencia (y entonces podría argumentarse en contra de su derivada en el cero), el menor valor que podríamos tener sería precisamente cero. En cualquier caso, es un pequeño ejemplo para mostrar, grosso modo, cómo funciona el método cuando la función es un polinomio.

Respecto al grado del polinomio y el número de puntos de integración, se puede probar que con n términos en la Ec. (C.3) se obtiene un resultado exacto si se usa un polinomio de orden menor o igual que $2n - 1$ [20].

Hay que fijarse en que los resultados obtenidos tanto por el camino analítico, como por el aproximado, indican que el valor de la integral es independiente de a_1 (la pendiente de la recta), por lo que la integral de cualquier recta, es decir, cualquier polinomio de grado uno que pase por el punto $(0, a_0)$, que se calcule en el intervalo $[-1, 1]$, dará el mismo resultado: $2a_0$ [20]. Esto, por otra parte, era de esperar, puesto que el término con el coeficiente a_1 es el lineal y, por lo tanto, es impar y cumple que $g(-u) = -g(u)$ (siendo $g(u) = a_1 u$). Como el intervalo de integración es simétrico, la integral del término es nula. Si tenemos una función genérica, tendremos que elegir el polinomio que mejor represente a la función. Está claro que la indeterminación que existe en los coeficientes del polinomio (que habría que determinar si queremos aproximar, adecuadamente, una función genérica por un polinomio, no sirviéndonos cualquiera), unido al hecho de que la forma de encontrar

abscisas y pesos es engorrosa cuanto mayor es el grado del polinomio, nos lleva a plantearnos si hay ciertos tipos de polinomios que nos permitan obtener de forma más sencilla todo lo que necesitamos. Y el hecho es que los hay. El teorema de cuadratura de Gauss nos asegura que hay conjuntos ortonormales de polinomios, el de Legendre es uno de ellos, cuyos ceros son las abscisas buscadas para el intervalo y la función $W(u)$ dados (una vez obtenidos los puntos de Gauss, pueden calcularse los pesos) [12].

Los polinomios de Legendre se definen mediante la relación:

$$L_n(u) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{du^n} (u^2 - 1)^n \quad (\text{C.8})$$

y los pesos pueden obtenerse con la expresión:

$$v_k = \frac{2(1 - u_k^2)}{n^2 (L_{n-1}(u_k))^2} \quad (\text{C.9})$$

siendo u_k el cero k -ésimo del polinomio de grado n usado. Tener en cuenta que si n es impar, una de las raíces será el cero y será simple. El error cometido se puede estimar con [20]:

$$S - S_n = \frac{1}{2n+1} (f(1) + f(-1) - S_n - \sum_{i=1}^n v_k u_k f'(u_k)) \quad (\text{C.10})$$

Si el intervalo de integración fuera distinto de aquél en que esté definida $W(u)$, como ocurre con la integral

$$S = \int_a^b dx f(x) \quad (\text{C.11})$$

entonces se aplica la transformación, que es específica para el intervalo $[-1, 1]$:

$$x = \frac{b-a}{2}u + \frac{b+a}{2} \quad (\text{C.12})$$

dando como resultado:

$$S = \int_a^b dx f(x) = \frac{b-a}{2} \int_{-1}^1 du f(u) \quad (\text{C.13})$$

Resumiendo, en la práctica el método consiste en elegir el polinomio (de Legendre en nuestro caso) que mejor se ajuste a la función a integrar, y tomando sus ceros y pesos aplicar la definición Ec. (C.1).

C.2. La regla del trapecio

La integración numérica de la integral definida de una función $f(x)$ se basa en la idea de que si tenemos un intervalo finito $[a, b]$ con a y b reales, tomar n puntos x_i pertenecientes al intervalo y, en general, equiespaciados, o lo que es lo mismo, definir un incremento h que sumado un número de veces igual a $n - 1$ nos lleve desde a hasta b , evaluar en esos n puntos el valor de la función a integrar y sumar los resultados, lo que nos daría una aproximación al valor de la integral. Es decir, aproximar la integral por una suma. Como suele suceder, la cosa no es tan sencilla, pero la idea a grandes rasgos es la expuesta. Si los valores $f(a)$ y $f(b)$ se incluyen en la expresión se llama fórmula cerrada. En particular el método del trapecio, o regla del trapecio, pertenece al conjunto de fórmulas conocidas como fórmulas cerradas de Newton-Cotes [12]. La expresión de la regla del trapecio es:

$$\int_a^b dx f(x) = h \left(\frac{1}{2}f_1 + \frac{1}{2}f_2 \right) \quad (\text{C.14})$$

Esta expresión es exacta para polinomios de grado menor o igual que uno. Esta expresión es útil si tomamos únicamente a y b como los puntos x_i . Pero en general deseamos tomar más puntos del intervalo de integración, buscando una mayor precisión, porque si vamos a hacer una integración numérica, no suele ser para integrar polinomios y aún menos polinomios de grado uno. Hay que tener en cuenta que la búsqueda de una mayor precisión no implica necesariamente un aumento en el número de puntos en los que se evalúa la función a integrar, de hecho, puede ir en contra de la precisión con la que aproximamos la integral [12]. Lo que necesitamos son expresiones, reglas de integración que nos den una precisión adecuada, esto conlleva la evaluación de la función en una serie de puntos, más allá de los puntos extremos del intervalo de integración. De ahí las conocidas como fórmulas cerradas extendidas.

Si usamos la Ec. (C.14) $n - 1$ veces para integrar en los subintervalos $(x_1, x_2), \dots, (x_{n-1}, x_n)$ y sumamos los resultados, obtendremos una fórmula extendida para la integral definida en el intervalo $[a, b]$. A ésta se la conoce como regla extendida del trapecio, cuya expresión es:

$$\int_a^b dx f(x) = h \left(\frac{1}{2}f_1 + f_2 + f_3 + \dots + f_{n-1} + \frac{1}{2}f_n \right) \quad (\text{C.15})$$

cuya precisión escala con el cuadrado del número de pasos en el algoritmo [12].

Apéndice D

Cálculo de la distancia de un punto a un sustrato sinusoidal

En este Apéndice se describe el método de obtención de la distancia de un punto a un sustrato sinusoidal, que será relevante a la hora de realizar las simulaciones de un nemático en contacto con dicho sustrato. En este caso no podemos calcular de manera analítica dicha distancia y de tener que recurrir a un cálculo numérico de la misma. Usando la definición habitual de distancia de un punto a una curva plana genérica \mathcal{F} (perfil de un sustrato genérico) representada por la función $y = f(x)$ se tiene que

$$d^2 = (x_p - x_q)^2 + (y_p - y_q)^2 = (x_p - x_q)^2 + (y_p - f(x_q))^2 \quad (\text{D.1})$$

donde la posición del punto viene representada por $P \equiv (x_p, y_p)$ y $Q \equiv (x_q, y_q) \in \mathcal{F}$. Si entendemos por distancia la que es menor de todas las posibles, entonces podemos derivar la expresión anterior, calcular los valores que anulan dicha derivada resolviendo la ecuación que resulta y buscar los que hacen mínima a d^2 (tener en cuenta que la raíz cuadrada es una función creciente y monótona, por lo que se puede usar tanto d^2 , como d a la hora de buscar el mínimo). Dependiendo de la forma de la función $f(x)$ la ecuación a resolver será más o menos sencilla. En nuestro caso $f(x) = A(1 - \cos qx)$, (con $x = x_q$) por lo que la ecuación es trascendente. Su expresión es:

$$\sin 2qx + 2 \left(\frac{y_p}{A} - 1 \right) \sin qx + \frac{2}{qA^2} (x_p - x) = 0 \quad (\text{D.2})$$

en la que se pueden agrupar los términos con un seno y factorizar la expresión resultante, consiguiendo, al menos, que la ecuación sea más sencilla de analizar. Los mínimos corresponden a los valores que hacen positiva la segunda derivada, es decir, aquellos que cumplan la condición

$$\cos 2qx + \left(1 - \frac{y_p}{A} \right) \cos qx + (qA)^{-2} > 0 \quad (\text{D.3})$$

En ambas ecuaciones x_p y y_p son constantes y $x = x_q$ es la variable cuyos valores nos dan las posiciones de los mínimos. Sustituyendo estos valores en la Ec. (6.30) obtenemos las coordenadas de los puntos Q del sustrato cuyas distancias a P son mínimas, y sustituyendo en la Ec. (D.1) y haciendo su raíz cuadrada, obtenemos las distancias en sí. Pero una vez resuelta no tenemos necesariamente una distancia perpendicular. Lo que tenemos es una distancia mínima que no tiene porqué coincidir con la perpendicular, porque sólo está asegurada la coincidencia de ambas en el caso de planos y rectas (en general, para cualquier superficie de curvatura nula). Tenemos, pues, que encontrar una forma alternativa de calcular la distancia perpendicular, cuando ésta exista, aunque no sea la distancia mínima. Esto tampoco es sencillo, porque tampoco se puede calcular de manera analítica, por lo que hemos de recurrir a algún método numérico [12]. Antes de entrar en detalles sobre el método, hay que tener en cuenta que el procedimiento que vamos a describir se usará para determinar el potencial de interacción entre partículas y el sustrato, de manera que sólo tiene sentido calcular la distancia si su valor no excede un cierto valor del orden de η^{-1} , y que denominaremos h_d^{fs} . Hay que tener en cuenta que para $r \geq 5\sigma$ (recordar que $\sigma = 1$) el valor del potencial es, al menos, dos órdenes de magnitud menor (~ 250 veces más pequeño) que el valor del mínimo. Debido a esto definimos en primer lugar una altura h , de manera que si la coordenada y_i de una punto i cumple $|y_i - y_s| = |y_i - f(x_i)| < h$, calculamos su distancia al sustrato. Tomamos como valores de $h = 6$ y $h_d^{fs} = 5$.

El método para calcular la distancia (perpendicular) es numérico y se basa en la idea de que *si existe* una distancia perpendicular d entre un punto P (posición de la partícula) y un punto Q (del sustrato), entonces es un segmento contenido en una recta r que pasa por el punto $P \equiv (x', y')$ y es perpendicular a la recta tangente t a la curva \mathcal{F} y corta a t en el punto de tangencia $Q \equiv (x_q, y_q)$, es decir, Q pertenece a r , t y \mathcal{F} y en él t es tangente a \mathcal{F} , r es perpendicular a t y, además, $d = |\overline{P, Q}|$. La idea, entonces, es calcular Q de forma iterativa, o sea, ir trazando tangentes a la curva hasta alcanzar el punto Q . Este método no es, en principio, general, porque está hecho expresamente para nuestro problema, aunque la única propiedad que usamos de nuestra curva \mathcal{F} , es que la pendiente no cambie de signo (puede ser nula), lo que significa que sólo se exige que la curva sea creciente o decreciente, pero no monótona. Dada la simetría del sustrato (de la curva) podemos restringir el cálculo a la parte no negativa del dominio $[-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}]$ de la Ec. (6.30), o sea, el intervalo $[0, \frac{L}{2}]$. Los pasos a seguir son:

1. Tomar la coordenada $x' = x^0$ de P y calcular en el punto $(x^0, f(x^0)) \in \mathcal{F}$ la tangente t^1 a \mathcal{F} .

2. Calcular el punto de corte $Q^1 \equiv (x^1, y^1)$ de t^1 , con la perpendicular r^1 que pasa por P . Con P y Q^1 calculamos la distancia d^1 .
3. Tomar la abscisa x^1 de Q^1 y calcular el punto $(x^1, f(x^1)) \in \mathcal{F}$ la tangente t^2 a \mathcal{F} .
4. Repetir los pasos anteriores, obteniendo r^2 , Q^2 y d^2 .

Se continúa hasta alcanzar $Q = Q^n$ y la distancia $d = d^n$ en el n -ésimo paso.

El método converge por construcción. Para toda tangente t a \mathcal{F} , existen dos puntos que pertenecen a la misma: el punto de tangencia a la curva $p_t \equiv (x_t, y_t)$, que por definición pertenece también a \mathcal{F} y está más lejos de P , y el punto de corte $p_c \equiv (x_c, y_c)$ de la tangente t y la correspondiente perpendicular r (que pasa por P), a la cual, por definición, también pertenece, y que está más cerca de P . Esto es así porque la distancia de P al punto de corte p_c es la distancia perpendicular a la recta tangente, que es la distancia mínima a la tangente puesto que es una línea recta, valga la redundancia.

Entonces el sistema alcanzará la distancia buscada cuando encuentre un punto de tangencia p_t que sea también punto de corte p_c . Si tenemos en cuenta que la curva (el sustrato) es de pendiente positiva para todo punto del intervalo $[0, \frac{L}{2}]$ y si tomamos el primer punto de tangencia de la forma $p_t \equiv (x', f(x'))$ entonces está asegurado que p_t está siempre a la izquierda de p_c , para una misma tangente. Pero es más, los pasos del algoritmo dan la secuencia: $p_t^1 < p_c^1 < p_t^2 < p_c^2 < \dots < p_t^n = p_c^n$. Al implementar el método, el algoritmo nunca parará de buscar, puesto que siempre es posible trazar una tangente, es decir, tener un punto de tangencia y calcular la distancia a la misma, es decir, obtener un punto de corte. Luego es necesario indicar al algoritmo cuándo detenerse. Se puede aprovechar el hecho de que una vez alcanzada la solución para la que se cumple que $p_t \equiv p_c \in \{t, r, \mathcal{F}\}$, se cumplirá también que $\mathbf{v}_t \cdot \mathbf{v}_{p_t}^P = 0$ siendo \mathbf{v}_t cualquier vector en la dirección de la recta tangente t y siendo $\mathbf{v}_{p_t}^P$ cualquier vector en la dirección $\overrightarrow{P, p_t}$. Para cualquier otro par de puntos p_t y p_c (cualquier otra tangente t) que no corresponda a la solución buscada, el producto escalar no será nulo, pues los puntos no pertenecerán simultáneamente a la curva y a las dos rectas. Luego podemos asegurar la detención del algoritmo usando la condición $\mathbf{v}_t \cdot \mathbf{v}_{p_t}^P = 0$.

Además, hay que tener en cuenta que el método encuentra una distancia perpendicular, es decir, que converge a esa solución si esa distancia existe, pero no asegura que sea única. Puede haber más de una distancia perpendicular, es más, puede que no todas sean iguales. El método simplemente converge a una, luego, como ocurre con cualquier método numérico que busca raíces, o intenta minimizar una función (en el fondo podríamos decir que el

método está haciendo ambas cosas, pues están relacionadas), hay que asegurarse de que allí donde busque exista solución y sea única, cosas que, en general no son sencillas. Una forma de saber si existe solución es comprobar en cada iteración si la pendiente de t cambia de signo. Si es así, estamos fuera del intervalo y significa que no hay una distancia perpendicular para el punto en cuestión en el intervalo escogido, por lo que el algoritmo ha de parar y hay que excluir ese punto. Esto es evidente porque si la tangente pasa a tener una pendiente negativa (en general si cambia de signo), el punto de corte (su abscisa) con la recta perpendicular sobre la que se encontraría la distancia buscada, estará fuera del intervalo $[0, \frac{L}{2}]$, luego la solución no existe en el intervalo.

Como ya hemos dicho, si encuentra una solución no necesariamente será única. Tomemos dos rectas perpendiculares r_1 y r_2 , asociadas a sendas rectas tangentes t_1 y t_2 y aceptemos, sin pérdida de generalidad que el punto de tangencia de t_1 está a la izquierda del punto de tangencia de t_2 . Si las tangentes son paralelas (sustrato plano en todos los puntos o sinusoidal en los puntos $x = 0$ y $x = L/2$) las correspondientes perpendiculares lo serán también. Si las tangentes no son paralelas, las perpendiculares se cortarán en algún punto. Dicho punto estará por encima de las tangentes si estas forman un ángulo inferior a π y el punto estará dentro del sistema, y está por debajo si el ángulo es superior a π y el punto estará fuera del sistema, siempre que estemos dentro del intervalo. Si el corte es por encima, corresponderá entonces a un punto que tiene dos distancias perpendiculares y la solución no será única. Para que dos tangentes t_1 y t_2 formen un ángulo inferior a π , es necesario que la pendiente de t_1 sea menor que la de t_2 , es decir, que a medida que avanzamos por el intervalo las pendientes crezcan. De hecho, es evidente que hasta cierta altura cualquier punto del eje Y tiene tres distancias perpendiculares (dos en $[0, \frac{L}{2}]$), una sobre el eje Y , que es la menor y dos mayores e iguales entre ellas en dos puntos simétricos respecto del eje Y del sustrato. Luego saber dónde cambia su comportamiento la derivada de la curva, es decir, dónde hay un cambio de monotonía nos ayudará a saber dónde la solución es única si existe. En el intervalo $[0, \frac{L}{2}]$, la segunda derivada de la curva, nos dice que el cambio de monotonía se produce en $x = L/4$. Significa que la derivada es creciente en $[0, L/4]$ y decreciente en $[L/4, L/2]$, luego en este último intervalo la solución, si existe, será única, en tanto que en el primero la solución no, lo que de forma evidente indica que siempre existe solución hasta cierta altura en el intervalo $[0, \frac{L}{2}]$. Puede ocurrir también que la solución exista para un punto fuera de ese intervalo, en el lado izquierdo del sistema ($[-\frac{L}{2}, 0]$), debido a la simetría del mismo. Por todo esto se define también h_d .

Por la forma en que el método actúa, siempre se escoge la distancia per-

pendicular más pequeña, en caso de existir varias.

Luego todo lo controlamos con las pendientes de las tangentes. El elemento clave del método se puede situar precisamente en las tangentes a la curva. En realidad podríamos también situarlo en las perpendiculares, o en cualquier familia de rectas que guarde una relación biunívoca con las tangentes, pues todo será equivalente.

D.1. Evaluación del volumen de celdas

Este sustrato, por su geometría, es más difícil de tratar desde el punto de vista matemático y suele requerir aproximaciones, recurrir a métodos numéricos y en general cálculos más a allá de lo que requieren los anteriores sustratos. El volumen del sistema hay que calcularlo teniendo en cuenta dos cosas: la primera es que conocemos el volumen de la celda de simulación, que es un paralelepípedo y es $V_C = HLL_z$, siendo H la altura de la celda, L su anchura y periodo del sistema, y L_z la profundidad de la celda. La segunda cosa es que conocemos el volumen que hay debajo del sustrato, entre éste y la base de la celda de simulación, porque es igual al área bajo la curva del sustrato multiplicada por la profundidad de la celda L_z y esa área sabemos calcularla analíticamente. Sea T , por simetría, la mitad de dicha área, entre 0 y $\frac{L}{2}$, entonces se tiene que

$$2T = 2 \int_0^{\frac{L}{2}} f(x) dx = 2A \int_0^{\frac{L}{2}} (1 - \cos qx) dx = \frac{2\pi A}{q} \quad (D.4)$$

donde hemos usado la Ec. (6.30), luego el volumen bajo la curva será $V_{2T} = \frac{2\pi A}{q} L_p$. El volumen del sistema será

$$V_S = V_C - V_{2T} = (H - A)LL_p \quad (D.5)$$

donde hemos usado $q = \frac{2\pi}{L}$.

Como ya dijimos, el campo nemático $\hat{\mathbf{n}}$, el parámetro de orden S y la densidad de partículas ρ , entre otras magnitudes, tienen un carácter local y es necesario dividir el sistema en volúmenes más pequeños o celdas $v = v_{\{hkl\}}$ dentro de los cuales se calculan los valores de dichas magnitudes, siendo $\{hkl\}$ los índices (enteros) que identifican a un volumen v y que se identifican con cada dirección del espacio de la forma $h \rightarrow x$, $k \rightarrow y$ y $l \rightarrow z$. De nuevo para este sustrato no es tan sencillo como en los anteriores. Para entender esto, por el momento, vamos a restringir lo que digamos a la zona del sistema que está entre una altura 0 y una altura $2A$, es decir, hasta la altura del sustrato y para toda la extensión del sistema a lo largo de las direcciones restantes (para

el triangular la altura sería $L \sin \alpha$ y para el cuadrado sería h). Supongamos que tomamos n puntos equiespaciados del intervalo del eje X , $[-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}]$, incluyendo en esos n , claro está, los puntos situados en los extremos. Por lo tanto el intervalo queda dividido en $n - 1$ segmentos iguales. Usando la Ec. (6.30) hacemos corresponder los puntos del eje X , con otros n puntos en el eje Z , teniendo, de este modo, un intervalo en el eje Z de la forma $[0, 2A]$, pero dada la forma de la Ec. (6.30), no estarán equiespaciados, estarán más separados aquellos que estén situados cerca del centro del intervalo (alrededor de A) y en los extremos del mismo (alrededor de 0 y $2A$) porque la función crece poco en estas zonas, y más juntos en las zonas situadas entre cada extremo y el centro, porque la función crece mucho en esas zonas, es decir, debido a que la función tiene una derivada que no es constante, al contrario de lo que pasaba en los otros sustratos. Aún así estarán repartidos de forma simétrica respecto a la altura A , dada la simetría del sustrato. Cuando queremos calcular los valores de las magnitudes, es decir, hacer la estadística en cada volumen en que se ha dividido el sistema, tenemos que conocer el número de partículas que hay dentro de cada uno. Podemos identificar una partícula por sus coordenadas y para saber en qué volumen $v_{\{hkl\}}$ está, dividimos cada coordenada por la correspondiente dimensión del volumen, es decir, para una partícula cualquiera i se hace $x_i/\Delta x_{v_{\{hkl\}}}$, $y_i/\Delta y_{v_{\{hkl\}}}$ y $z_i/\Delta z_{v_{\{hkl\}}}$, y como estos valores son reales, se toman las partes enteras de cada uno, que coincidirán con los índices $\{hkl\}$, es decir, $h = \text{Ent}(x_i/\Delta x_v)$, $k = \text{Ent}(y_i/\Delta y_v)$, $l = \text{Ent}(z_i/\Delta z_v)$. Si los índices no toman el valor 0 entonces a cada una de las expresiones anteriores se les añade un término que suma o resta un 1 y es $\text{Ent}(a_i/|a_i|)$, siendo a_i cualquiera de las coordenadas de la partícula i .

Esta forma de proceder no siempre es posible en el caso del sustrato sinusoidal. Podemos usarla con las direcciones X e Z y para la Y siempre que en ésta la coordenada y_i de la partícula cumpla $y_i > 2A$ y esto es así porque en esos casos los ejes están divididos en segmentos iguales, pero si $0 < y_i \leq 2A$, y_i está dentro del intervalo del eje Y cuyos segmentos no son iguales. Hay muchas formas de resolver esto y una de ellas es tener en cuenta que los segmentos en que se dividen los intervalos, o lo que es lo mismo, la forma en que los puntos dentro de un intervalo están repartidos viene dada por una distribución. Si están equiespaciados, dicha distribución será uniforme. Este es el caso para la dirección X , en el intervalo dado. Como éste es de longitud L y en él hay n puntos equiespaciados, la distancia entre puntos (longitud de los segmentos) será $\Delta l = L/n$ y la inversa de la distancia será la densidad de puntos por unidad de longitud de intervalo (o la frecuencia espacial dentro de un intervalo dividido en segmentos iguales), es decir, la distribución de los

puntos en el intervalo, cuya expresión es

$$\rho(x) = \frac{n}{L} = \frac{1}{\Delta l} = \frac{1}{\Delta l_x} \quad (\text{D.6})$$

en la que hemos pasado al límite continuo en el que $n \rightarrow \infty$ y $L \rightarrow \infty$, pero $\rho = \text{cte}$, por lo que está uniformemente distribuida y la parte entera de su integral (definida) en el intervalo dado es

$$n = \text{Ent} \left(\int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dx \rho(x) \right) \quad (\text{D.7})$$

donde n en el intervalo es el número de puntos y *también el último punto*. Tener en cuenta que la conexión con lo explicado anteriormente es el hecho de ser uniformemente distribuida, luego se tiene que

$$\rho(x) = \frac{n}{L} = \frac{n_v}{x_i} = \frac{1}{\Delta l} = \frac{1}{\Delta x_v} = \frac{h_v}{x_i} \quad (\text{D.8})$$

donde se ha tenido en cuenta que al ser constante, se mantienen las razones $\frac{\text{numero de puntos}}{\text{distancia}}$ y donde el *número de puntos* coincide con el *cardinal* del último punto considerado dentro de la *distancia* correspondiente. Lo mismo se puede decir para la dirección Y y también para la Z siempre que se trate de partículas por encima de $2A$ y tengamos en cuenta el desplazamiento igual a $2A$ a lo largo de dicho eje. Luego integrando entre los valores correspondientes las distribuciones podemos obtener los índices $\{hkl\}$, sólo que en estos casos es innecesario recurrir a este método, teniendo disponible un cálculo más directo y sencillo que usando distribuciones $\rho = \text{cte}$. Ambas formas de calcular son equivalentes.

Si estamos por debajo de $2A$ en el eje Z , se puede encontrar una distribución, que no va a estar uniformemente distribuida, cuya integral entre los valores correspondientes dentro del intervalo $[0, 2A]$ nos proporcionará los índices l . Para ello lo primero que hay que tener en cuenta es que esta distribución $\rho_y = \rho(y)$ está relacionada con $\rho_x = \rho(x)$, de manera que a dos puntos de $[-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}]$ en el eje X , situados de forma simétrica respecto al centro del intervalo, les corresponde uno de $[0, 2A]$ en el eje Z . Vamos a aprovechar la simetría del sustrato y trabajar sólo con los puntos del intervalo $[0, \frac{L}{2}]$ y, obviamente, sigue siendo válida la $\rho(x)$ ya obtenida. Digamos que es en este intervalo donde tenemos n puntos y queremos que en $[0, 2A]$ haya también n , de manera que haya una correspondencia uno a uno entre los puntos de ambos intervalos. Como la relación entre las variables (coordenadas) x, z viene dada por la Ec. (6.30), que es biyectiva y creciente en $[0, \frac{L}{2}]$, tenemos garantizada

la correspondencia uno a uno y, además, el recorrido de ambos intervalos en el mismo sentido: de menor valor a mayor valor. Como el número total de puntos en ambos es el mismo entonces

$$n = \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dx \rho(x) = \int_0^{2A} dz \rho(z) \quad (\text{D.9})$$

donde consideramos a n , por ahora, una variable continua. La relación anterior es válida para cualquier par de intervalos, por pequeños que sean (en particular para pares de intervalos $[x, x + dx]$ y $[z, z + dz]$), luego podemos dar una relación más restrictiva que también se cumplirá

$$\rho(x)dx = \rho(z)dz \quad (\text{D.10})$$

y reescribirla como

$$\rho(z) = \rho(x) \left| \frac{dx}{dz} \right| \quad (\text{D.11})$$

y como la relación $z = g(x)$ la conocemos, porque la hemos establecido nosotros y es la Ec. (6.30) tenemos que el jacobiano de la transformación es

$$\left| \frac{dx}{dz} \right| = \frac{1}{qA\sqrt{\frac{z}{A}(2 - \frac{z}{A})}} \quad (\text{D.12})$$

relación que es positiva y finita en el intervalo $(0, 2A)$, pero infinita en 0 y $2A$, pero que como veremos no supondrá un problema (y de todas formas podemos establecer nosotros mismos la transformación para esos dos puntos imponiendo que $x = 0 \rightarrow z = 0$ y $x = \frac{L}{2} \rightarrow z = 2A$). De manera que la distribución de puntos en $[0, 2A]$, usando las Ecs. (D.11) y (D.6) es

$$\rho(z) = \frac{1}{\Delta l_x q A \sqrt{\frac{z}{A}(2 - \frac{z}{A})}} \quad (\text{D.13})$$

que es positiva y finita en el intervalo $(0, 2A)$, pero infinita en 0 y $2A$ y que, de nuevo, no representará ningún problema porque siendo una densidad lo que ocurra en un número finito de puntos (dos en este caso) no es un problema. Además, nosotros estamos interesados en lo que ocurra con su integral (definida) cuya parte entera nos dará el valor del índice l buscado, ésta es

$$l = \text{Ent} \left(\int_0^{y_i} dy \rho(y) \right) = \text{Ent} \left(\frac{1}{\Delta l_x q} \left[\frac{\pi}{2} + \arcsen \left(\frac{y_i}{A} - 1 \right) \right] \right) \quad (\text{D.14})$$

expresión que como vemos depende de la coordenada y_i de la partícula y de la longitud Δl_x de los segmentos en $[0, \frac{L}{2}]$. Podemos ver que

$$l = \begin{cases} 0 & \text{si } y_i = 0 \\ \text{Ent} \left(\frac{\pi}{2\Delta l_x q} \right) & \text{si } y_i = A \\ \text{Ent} \left(\frac{\pi}{\Delta l_x q} \right) & \text{si } y_i = 2A \end{cases} \quad (\text{D.15})$$

que usando $q = \frac{2\pi}{L}$ y $\Delta l_x = \frac{L}{2n}$ (recordar que estamos usando el intervalo $[0, \frac{L}{2}]$) queda

$$l = \begin{cases} 0 & \text{si } y_i = 0 \\ \text{Ent} \left(\frac{n}{2} \right) & \text{si } y_i = A \\ \text{Ent}(n) & \text{si } y_i = 2A \end{cases} \quad (\text{D.16})$$

Como dijimos no tenemos ningún problema en los puntos $y_i = 0$ y $y_i = 2A$, en particular para el primero, porque una partícula con esa coordenada y_i , tiene que tener una coordenada $x_i = 0$, es decir, que estaría sobre el eje Z y su distancia al sustrato también sería 0 (una de ellas, puesto que tiene tres) lo que daría una energía formalmente infinita y numéricamente tan alta que esa configuración nunca sería aceptada. En $y_i = 2A$, tenemos celdas v de volumen muy pequeño, por lo que podemos coger las que tienen índices $l = n, n-1, n-2$ y reunir las en una sola (dejamos intactos los otros dos índices) con un volumen mayor, lo que evita problemas de sobreestimación de la densidad en celdas con índice $l = n$ y también cualquier problema que hubiera existido en las Ecs. (D.12) y (D.13) para $y_i = 2A$. En este caso hemos podido encontrar una expresión analítica para la integral Ec. (D.14), pero esto no es algo general. La integral en cuestión es de la forma

$$\int \frac{dx}{\sqrt{x(2-x)}} = \arcsen(x-1) + C \quad (\text{D.17})$$

Para finalizar, decir que se puede elegir como distribución uniforme, la de puntos sobre el perfil del sustrato y calcular las distribuciones para x y z , pero ninguna sería uniforme. Creemos que, en la medida de lo posible, es bueno evitar usar todo cálculo que incluya el de la longitud del sustrato, porque conllevaría el uso de integrales elípticas (de primera especie), un número que a priori controlamos menos, aunque dependa de la amplitud A y el periodo L . Creemos más sencillo el poder usar sólo una distribución no uniforme para calcular los índices, para no aumentar el número de operaciones y ahorrar tiempo de cálculo, y, además, poder controlar de forma directa el sistema usando, entre otros, los parámetros A y L que caracterizan al sustrato. La elección que hemos hecho conlleva otras ventajas que iremos comentando.

Además de saber cómo indexar las celdas, es necesario conocer su volumen. En este sustrato hay que distinguir si la celda está por debajo de $2A$ o no. Empecemos por el caso en que se encuentra por debajo. Como en el caso triangular hay celdas con una de sus caras apoyada en el sustrato, cuyos volúmenes hay que calcular de una forma distintiva a la del resto. En concreto podemos aplicar exactamente la misma idea que usamos para calcular el volumen total, pero en vez de usar el intervalo $[0, \frac{L}{2}]$, usamos en cada caso un intervalo de la forma $[x_1, x_2] \subset [0, \frac{L}{2}]$ y tenemos que tener en cuenta que el volumen total en este caso corresponde a una columna de base rectangular de lados $x_2 - x_1 = \Delta l_x$ y Δl_z , y una altura $y_2 = A(1 - \cos qx_2)$. La expresión que resulta es

$$V_{\{hkl\}}|_{\text{sustrato}} = \Delta l_y \frac{A}{q} \left(-q\Delta l_x \cos qx_h + 2 \cos \left(\frac{q}{2}(2x_h - \Delta l_x) \right) \sin \frac{q}{2}\Delta l_x \right) \quad (\text{D.18})$$

en la que usamos Δl_x y Δl_z , que son constantes para cada dirección del espacio, porque los puntos están equiespaciados. Aquí aparece otra ventaja de tener una distribución uniforme precisamente en el eje X y también en el eje Y . Se define la variable $x_h \equiv x_2$ y está indexada con h únicamente, porque es común a todas las celdas con el mismo valor de h . Los volúmenes que no tienen una cara apoyada en el sustrato son paralelepípedos y la expresión es la usual $V_{\{hkl\}}|_{\text{bulk}} = \Delta l_x \Delta l_z \Delta l_y^l$, pero $\Delta l_y^l = y_2^l - y_1^l$ varía al cambiar l . El cálculo es sencillo en este caso; sólo hay que usar la Ec. (6.30) y se obtiene

$$V_{\{hkl\}}|_{\text{bulk}} = 2\Delta l_x \Delta l_z A \sin \left(\frac{q}{2}(2x_h - \Delta l_x) \right) \sin \left(\frac{q}{2}\Delta l_x \right) \quad (\text{D.19})$$

El resto de los volúmenes que están por encima de $2A$ son paralelepípedos y todos iguales, pues los puntos de eje Z ya se toman equiespaciados por lo que la expresión es

$$V_{\{hkl\}}|_{\text{bulk}} = \Delta l_x \Delta l_y \Delta l_z \quad (\text{D.20})$$

Bibliografía

- [1] P.G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2a ed. (Oxford Science Publications, Oxford, 1995).
- [2] H. Goldstein, *Mecánica Clásica*, 2a ed. (Editorial Reverté, Barcelona, 1996).
- [3] C. Lanczos, *The Variational Principles of Mechanics*, 5a ed. (University of Bangalore Press, Basavangudi, 1997).
- [4] L. Elsgoltz, *Ecuaciones diferenciales y cálculo variacional* (URRS, Moscú, 1994).
- [5] R. Haberman, *Ecuaciones en Derivadas Parciales con Series de Fourier y Problemas de Contorno*, 3a ed. (Prentice Hall, Madrid, 2003).
- [6] J. de Burgos, *Álgebra Lineal* (McGraw-Hill, Madrid, 1993).
- [7] P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [8] G. P. Crawford and S. Zumer, *Liquid Crystals in Complex Geometries. Formed by polymers and porous networks* (Taylor & Francis, Londres, 1996).
- [9] P. E. Cladis and P. Palffy-Muhoray, *Dynamics And Defects In Liquid Crystals. A Festschrift in Honor of Alfred Saupe* (Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1998).
- [10] J. J. Brey-Abalo, J. de la Rubia-Pacheco y J. de la Rubia-Sánchez, *Mecánica Estadística*, 2a ed. (UNED Ediciones, Madrid, 2001).
- [11] C. Fernández-Tejero y M. Baus, *Física Estadística del Equilibrio. Fases de la materia* (Aula Documental de Investigación, Madrid, 2000).

- [12] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77, Vol 1*, 2a ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [13] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications*, 2a ed. (Academic Press, San Diego, 2002).
- [14] A. D. Wunsch, *Variable Compleja con Aplicaciones*, 2a ed. (Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, 1994).
- [15] H. Stark. *Physics of inhomogeneous nematic liquid crystals: Colloidal dispersions and multiple scattering of light. Habilitation thesis* (University of Stuttgart, Stuttgart, 1999).
- [16] M. R. Spiegel, *Cálculo Superior* (McGraw-Hill, México D. F., 1991).
- [17] M. R. Spiegel, S. Lipschutz, J. J. Schiller and D. Spellman, *Variable Compleja*, 2a ed. (McGraw-Hill, Bogotá, 2011).
- [18] R. V. Churchill and J. W. Brown, *Variable Compleja y Aplicaciones*, 5a ed. (McGraw-Hill, 1992).
- [19] C. L. and J. Nebus, *Vorticity, Statistical Mechanics and Monte Carlo Simulation* (Springer, Heidelberg, 2007).
- [20] J. T. Katsikadelis, *Boundary Elements. Theory and Applications* (Elsevier Science, Atenas, 2002).
- [21] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1990).
- [22] O.C. Zienkiewicz and R.L. Taylor, *The Finite Element Method*, 5a ed. (Butterworth-Heinemann, Bristol, 2000).
- [23] P. Patrício, N. M. Silvestre, C. T. Pham, and J. M. Romero-Enrique, *Phys. Rev. E* **84**, 021701 (2011).
- [24] J. M. Romero-Enrique, C. T. Pham, and P. Patrício, *Phys. Rev. E* **82**, 011707 (2010).
- [25] N. M. Silvestre, Z. Eskandari, P. Patrício, J. M. Romero-Enrique, and M. M. Telo da Gama, *Phys. Rev. E* **86**, 011703 (2012).
- [26] O. A. Rojas-Gómez and J. M. Romero-Enrique, *Phys. Rev. E* **86**, 041706 (2012).

- [27] O. A. Rojas-Gómez, J. M. Romero-Enrique, N. M. Silvestre, and M. M. Telo da Gama, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 064002 (2016).
- [28] D. W. Berreman, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1683 (1972).
- [29] S. Hess and B. Su, *Z. Naturforsch* **54a**, 559 (1999).
- [30] I. Rodríguez-Ponce, J. M. Romero-Enrique, and L. F. Rull, *Phys. Rev. E* **64**, 051704 (2001).
- [31] B. Jerome, *Rep. Prog. Phys.* **54**, 391 (1991).
- [32] M. Cavallaro, M. A. Gharbi, D. S. Beller, S. Copar, Z. Shi, R. D. Kamien, S. Yang, T. Baumgart, and K. J. Stebe, *Soft Matter* **9**, 9099 (2013).
- [33] I. I. Smalyukh, S. Chernyshuk, B. I. Lev, A. B. Nych, U. Ognysta, V. G. Nazarenko, and O. D. Lavrentovich, *Phys Rev Lett* **93**, 117801 (2004).
- [34] M. Tasinkevych, N.M. Silvestre, and M.M. Telo da Gama, *New Journal of Physics* **14**, 073030 (2012).
- [35] V. Borshch, Y.-K. Kim, J. Xiang, M. Gao, A. Jakli, V.P. Panov, J.K. Vij, C.T. Imrie, M.G. Tamba, G.H. Mehl, and O.D. Lavrentovich, *Nat. Commun.* **4**, 2635 (2013).
- [36] O. Takuya and J. Fukuda, *Nat. Commun.* **3**, 701 (2012).
- [37] M. Tasinkevych, N.M. Silvestre, P. Patrício, and M.M. Telo da Gama, *Eur. Phys. J. E* **9**, 341 (2002).
- [38] C. R. Evans, A. J. Davidson, C. V. Brown, and N. J. Mottram, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, (2010).
- [39] P. Patrício, J. M. Romero-Enrique, N. M. Silvestre, N. R. Bernardino, and M. M. Telo da Gama, *Mol. Phys.* **109**, 1067 (2011).
- [40] A. Raisch and A. Majumdar, **107**, 16002 (2014).
- [41] D. Andrienko, *Introduction to liquid Crystals*, (International Max Plank Research School, Bad Marienberg, 2006).
- [42] F. N. Braun, T. J. Sluckin, and E. Velasco, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 2741 (1995).

- [43] E. Willman, F. Aníbal-Fernández, R. James, and S. E. Day, *IEEE Trans. Electron Devices* **54**, 2630 (2007).
- [44] D. Stoenescu, D. Gallaire, L. Faget, S. Lamarque-Forget, S. Joly, J. C. Dubois, M. Lagarde, I. Dozov, *Proc. of SPIE* **6135**, 61350 (2006).
- [45] G. Barbero, Z. Gabbasova, and Y. A. Kosevich, *J. Phys. II* **1**, 1505 (1991).
- [46] A. Rodríguez-Rivas, J. Galvan, and J. M. Romero-Enrique, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 035101 (2015).
- [47] G. Barbero, *Lett. Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis.* **29**, 553 (1980).
- [48] G. Barbero, *Lett. Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis.* **32**, 60 (1981).
- [49] G. Barbero and N. Scaramuzza, *Lett. Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis.* **34**, 173 (1982).
- [50] T. Ohzono, J. Fukuda, K. Suzuki, and T. Yamaguchi, *Phys. Rev. E* **86**, 030701 (2012).
- [51] A. J. Davidson, C. V. Brown, N. J. Mottram, S. Ladak, and C. R. Evans, *Phys. Rev. E* **81**, 051712 (2010).
- [52] M. F. Ledney, O. S. Tarnavskyy, A. I. Lesiuk, and V. Y. Reshetnyak, *Liq. Cryst.* doi:10.1080/02678292.2016.1197973, (2016).
- [53] N. D. Mermin, *Rev. Mod. Phys.* **51**, 591 (1979).
- [54] I. Rodríguez-Ponce, J. M. Romero-Enrique, E. Velasco, L. Mederos, and L. F. Rull, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2697 (1999).
- [55] P. Sheng, *Phys. Rev. A* **26**, 1610 (1982).
- [56] L. Harnau, S. Kondrat, and A. Poniewierski, *Phys. Rev. E* **72**, 011701 (2005).
- [57] A. J. Davidson, C. V. Brown, N. J. Mottram, S. Ladak, and C. R. Evans, *Phys. Rev. E* **81**, 051712 (2010).
- [58] Q. Liu, J. Tang, Y. Zhang, A. Martinez, S. Wang, S. He, T. J. White, and I. I. Smalyukh, *Phys. Rev. E* **89**, 052505 (2014).
- [59] D. C. Zografopoulos, E. E. Kriezis, and R. Beccherelli, *Phys. Rev. E* **90**, 042503 (2014).

- [60] Y. Luo, F. Serra, D. A. Beller, M. A. Gharbi,¹, N. Li, S. Yang, R. D. Kamien, and K. J. Stebe, *Phys. Rev. E* **93**, 032705 (2016).
- [61] G. Barbero, A. S. Gliozzi, M. Scalerandi, and L. R. Evangelista, *Phys. Rev. E* **77**, 051703 (2008).
- [62] P. Sheng, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1059 (1976).
- [63] O. J. Dammone, I. Zacharoudiou, R. P. A. Dullens, Julia M. Yeomans, M. P. Lettinga, and D. G. A. L. Aarts, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 108303 (2012).
- [64] S. Kondrat and A. Poniewierski, *Phys. Rev. E* **64**, 031709 (2001).
- [65] J. M. Romero-Enrique, C. T. Pham, and P. Patrício, *Phys. Rev. E* **82**, 011707 (2010).
- [66] A. J. Davidson and N. J. Mottram, *Eur. Jnl. of Appl. Math.* **23**, 99 (2011).
- [67] N. M. Silvestre, J. M. Romero-Enrique, and M. M. Telo da Gama, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 014004 (2017).
- [68] E. Willman, L. Seddon, M. Osman, A. Bulak, R. James, S. E. Day, and F. A. Fernández, *Phys. Rev. E* **89**, 052501 (2014).
- [69] M. Greschek, K. E. Gubbins, and M. Schoen, *J. Chem. Phys.* **137**, 144703 (2012).
- [70] W. Janke, *Phys. A* **47**, 329 (1998).
- [71] T. Biben, P. Bladon, and D. Frenkel, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 10799 (1996).
- [72] M. Greschek and M. Schoen, *J. Phys.: Condens. Matter* **135**, 204702 (2011).
- [73] S. M. Cattes, K. E. Gubbins, and M. Schoen, *J. Phys.: Condens. Matter* **144**, 194704 (2016).
- [74] J. S. Rowlinson, *Phys. A* **156**, 15 (1989).
- [75] H. Steuer, S. Hess, and M. Schoen, *Phys. A* **328**, 322 (2003).
- [76] H. Steuer, S. Hess, and M. Schoen, *Phys. Rev. E* **69**, 031708 (2004).

- [77] M. Greschek and M. Schoen, *Phys. Rev. E* **83**, 011704 (2011).
- [78] M. Greschek, M. Melle, and M. Schoen, *Soft Matter* **6**, 1898 (2010).
- [79] M. Greschek and M. Schoen, *Soft Matter* **6**, 4931 (2010).
- [80] B. W. Lee and N. A. Clark, *Science* **291**, 2576 (2001).
- [81] J. H. Kim, M. Yoneya, and H. Yokoyama, *Nature* **420**, 19 (2002).
- [82] S. Ferjani, Y. Choi, J. Pendery, R. G. Petschek, and C. Rosenblatt, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 257801 (2010).
- [83] C. V. Brown, M. J. Towler, V. C. Hui, and G. P. Bryan-Brown, *Liq. Cryst.* **27**, 233 (2000).
- [84] C. Uche, S. J. Elston, and L. A. Parry-Jones, *J. Phys. F: Appl. Phys.* **38**, 2283 (2005).
- [85] C. Uche, S. J. Elston, and L. A. Parry-Jones, *Liq. Cryst.* **33**, 697 (2006).
- [86] N. M. Silvestre, Q. Liu, B. Senyuk, I. I. Smalyukh, and M. Tasinkevych, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 225501 (2014).
- [87] Z. Eskandari, N. M. Silvestre, M. M. Telo da Gama, and M. R. Ejtehadi, *Soft Matter* **10**, 9681 (2014).
- [88] S. Kitson and A. Geisow, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3635 (2002).
- [89] J. I. Fukuda, M. Yoneya, and H. Yokoyama, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 187803 (2007).
- [90] P. Patrício, M. M. Telo da Gama, and S. Dietrich, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 245502 (2002).
- [91] S. Kondrat, A. Poniewierski, and L. Harnau, *Liq. Cryst.* **32**, 95 (2005).
- [92] L. Harnau and S. Dietrich, *Europhys. Lett.* **73**, 28 (2006).
- [93] L. Harnau, S. Kondrat, and A. Poniewierski, *Phys. Rev. E* **76**, 051701 (2007).
- [94] Y. Yi, G. Lombardo, N. Ashby, R. Barberi, J. E. MacLennan, and N. E. Clark, *Phys. Rev. E* **79**, 041701 (2009).
- [95] A. Poniewierski, *Eur. Phys. J. E* **31**, 169 (2010).

- [96] A. Raisch and A. Majumdar, *EPL* **107**, 16002 (2014).
- [97] J. P. Bramble, S. D. Evans, J. R. Henderson, C. Anquetil, D. J. Cleaver, and N. J. Smith, *Liq. Cryst.* **34**, 1059 (2007).
- [98] P. Patrício, C. T. Pham, and J. M. Romero-Enrique, *Eur. Phys. J. E* **26**, 97 (2008).
- [99] P. Patrício P, M. Tasinkevych, and M. M. Telo da Gama, *Eur. Phys. J. E* **7**, 117 (2002).
- [100] A. H. Lewis, I. Garlea, J. Alvarado, O. J. Dammone, P. D. Howell, A. Majumdar, B. M. Mulder, M. P. Lettinga, G. H. Koenderink, and D. G. A. L. Aarts, *Soft Matter* **10**, 7865 (2014).
- [101] H. Oseen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **29**, 883 (1933).
- [102] F. C. Frank, *Disc. Faraday Soc.* **25**, 19 (1958).
- [103] A. Rapini and M. Papoular, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **30**, C4-54 (1969).
- [104] C. A. Brebbia and J. Domínguez, *Boundary elements: an introductory course*, 2nd ed. (Computational Mechanics Publications, Southampton, 1992).
- [105] J. Jeong, L. Kang, Z. S. Davidson, P. J. Collings, T. C. Lubensky, and A. G. Yodh, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112**, E1837 (2015).
- [106] Z. S. Davidson, L. Kang, J. Jeong, T. Still, P. J. Collings, T. C. Lubensky, and A. G. Yodh, *Phys. Rev. E* **91** 050501(R) (2015).
- [107] K. Nayani, R. Chang, J. X. Fu, P. W. Ellis, A. Fernández-Nieves, J. O. Park, and M. Srinivasarao M, *Nature Commun.* **6**, 8067 (2015).